

Reaktionen paramagnetischer Nickel-Halbsandwichkomplexe: Mehrkernige Koordinationsverbindungen und das erste Dinickelocen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation
D386

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Ina Schädlich

Betreuer der Arbeit: Apl. Prof. Dr. Helmut Sitzmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12.11.2015

Kaiserslautern 2015

Dekan: Prof. Dr. Christoph van Wüllen

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. Dr. med. Dieter Schrenk

1. Berichterstatter: Apl. Prof. Dr. Helmut Sitzmann

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Werner R. Thiel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2009 bis Oktober 2015 unter der Betreuung von Apl. Prof. Dr. Helmut Sitzmann an der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Apl. Prof. Dr. Helmut Sitzmann für die interessante Themenstellung, die freundliche Betreuung und Beratung während des Entstehens der Arbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft sowie für das in mich gesetzte Vertrauen.

Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.

Albert Einstein

Für meinen lieben Ehemann

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden bereits in folgenden Beiträgen veröffentlicht:

Publikationen:

“Paramagnetic 18-Valence-Electron Alkylcyclopentadienylnickel(II) Bromide Dimers”, M. Schär, D. Saurenz, F. Zimmer, I. Schädlich, G. Wolmershäuser, S. Demeshko, F. Meyer, H. Sitzmann, O. M. Heigl, F. H. Köhler, *Organometallics* 2013, 32 (21), 6298-6305.

“The Dinickelocene [Cp^{'''}Ni-NiCp^{'''}]”, I. Schädlich, F. Zimmer, Y. Sun, W. R. Thiel, H. Kelm, H.-J. Krüger, B. Oelkers, J. Lang, G. Niedner-Schatteburg, C. Mehlich, C. van Wüllen, H. Sitzmann, *in Vorbereitung*

Vorträge:

„Isomerisierung und Metathese von Methyloleat“, Tagung: *Nachhaltigkeit in der chemischen Synthese*, Oktober 2009, TU Kaiserslautern

“Dinickelocene Obtained by Reduction of Alkylcyclopentadienylnickel(II) Bromide”
13. *Ferrocentagung*, Februar 2015, Leipzig

Poster:

„Isomerisierung und Olefinmetathese von Methyloleat“, I. Schädlich, W. Gidt, H. Sitzmann, NanoKat-Tagung: *Nanostrukturierte Katalysatoren für eine effizientere Nutzung von Rohstoffen*, April 2011, Kaiserslautern

„Tandem-Isomerisierung und Metathese von Methyloleat“, I. Schädlich, N. Paluch, H. Sitzmann, S. Ernst, NanoKat-Tagung: *Nanostrukturierte Katalysatoren für eine effizientere Nutzung von Rohstoffen*, Juni 2012, Braunfels

„Nanokatalysatoren für die Isomerisierung von Methyloleat“, I. Schädlich, N. Paluch, D. Dehe, L. Wang, H. Sitzmann, S. Ernst, W.R.Thiel, NanoKat-Tagung: *Nachhaltigkeit in der chemischen Synthese*, September 2012, Kaiserslautern

„Bulky Alkylcyclopentadienylnickel(II)-Complexes and their Catalytic Properties“, I. Schädlich, H. Seibel, H. Sitzmann, N. Paluch, L. Burkhardt, D. Schaffner, S. Wolff, 12. *Ferrocentagung*, Februar 2014, Innsbruck

“Cyclopentadienyl-Half Sandwich Complexes of Iron(II) and Nickel”, T. Eger, O. Groß, I. Schädlich, Y. Sun, H. Sitzmann, 10. *Koordinationschemie-Tagung*, März 2014, Kaiserslautern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Nickel.....	1
1.2	Mehrkernige Metallkomplexe mit O- und N-Donorliganden	9
1.3	Zweikernkomplexe mit direkter Metall-Metall-Bindung	14
2	Motivation und Fragestellung	26
3	Eigene Ergebnisse.....	29
3.1	Reduktion von Tetrakispropylcyclopentadienylnickel(II)bromid	29
3.1.1	Charakterisierung von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ 11 und $[(\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ 2	29
3.1.1.1	Magnetische Eigenschaften	30
3.1.1.2	NMR-Untersuchung	30
3.1.1.3	IR-Spektrum von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ 11	37
3.1.1.4	IR-Spektrum von $[(\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ 2	39
3.1.1.5	ESI-MS-Untersuchung von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ 11 versus $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ 2	40
3.1.2	Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ mit Na_3Sb_7 in Pentan.....	45
3.1.2.1	^1H -NMR-Spektren des Produktgemisches.....	45
3.1.2.2	Zuordnung der NMR-Signale	47
3.1.2.3	Reaktionsverlauf	50
3.1.2.4	Diskussion	50
3.1.2.5	Hypothese zur Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ mit Na_3Sb_7 in Pentan	52
3.1.3	Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ mit Na_3Sb_7 in THF	54
3.1.3.1	^1H -NMR-Spektrum	55
3.1.3.2	Reaktionsverlauf	55
3.1.3.3	Diskussion	55
3.1.4	Das Tetrakispropylcyclopentadienylnickel(II)-hydrid-Dimer 14	57
3.1.5	Reaktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ 11 mit NaH in THF	61
3.1.5.1	^1H -NMR-Spektrum	61
3.1.5.2	Reaktionsverlauf	62
3.1.5.3	Diskussion	62
3.1.5.4	Hypothese zur Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ 11 mit NaH in THF.....	65
3.1.6	Octakispropylnickelocen 16	66
3.1.6.1	^1H -NMR-Spektrum	67
3.1.6.2	ESI-MS-Untersuchung	68
3.1.6.3	Kristallstrukturanalyse	69
3.1.7	Bis $[(\mu\text{-hydroxo})(\eta^5\text{-tetrakispropylcyclopentadienyl})\text{-nickel}]$ 17	71
3.1.7.1	^1H -NMR-Spektrum	72
3.1.7.2	ESI-MS-Untersuchung	74
3.1.7.3	IR-Untersuchung.....	78
3.1.7.4	Kristallstrukturanalyse	79
3.1.8	Paramagnetische Produkte und Nebenprodukte bei der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ 11	81
3.1.9	Reduktion von $[(\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ 11 mit Na_3Sb_7 in Tetradecan, Cyclohexan und Hexamethyldisiloxan	83

3.1.10 Das Bromid-Hydrid $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ 20	86
3.1.10.1 ^1H -NMR-Spektrum	87
3.1.10.2 ESI-MS-Untersuchung	88
3.1.10.3 Hypothese der Entstehung von $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Komplex 20 mit NaH in THF	88
3.1.10.4 Optimierungsversuche zur Herstellung von $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ 20	89
3.1.11 Versuch zur Optimierung der Ausbeute von Dinickelocen $[(^4\text{CpNi})_2]$ 18	90
3.1.11.1 Diskussion	93
3.2 Orientierender Versuch mit $[(^5\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$	97
3.2.1 Bis $[(\mu\text{-hydroxo})(\eta^5\text{-penta-isopropylcyclopentadienyl})\text{-nickel}]$	97
3.2.1.1 Kristallstrukturanalyse	97
3.3 Reduktion von Tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel(II)bromiden	100
3.3.1 Reduktion von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Na_3Sb_7 (1:3,24) in THF	100
3.3.2 CO-Experiment mit dem Tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)nickel(II)hydrid	101
3.3.2.1 ^1H - und ^{13}C - NMR-Spektren	101
3.3.2.2 IR-Untersuchung	105
3.3.3 Reduktion von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Na_3Sb_7 in Pentan	107
3.3.3.1 ^1H -NMR-Spektrum	108
3.3.3.2 ESI-MS-Untersuchung des Rohproduktes.....	110
3.3.3.3 Ein Exkurs in die Chemie einiger Nickelhydridkomplexe und deren Eigenschaften.....	114
3.3.3.4 IR-Untersuchung	122
3.3.4 Reduktion von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Natriumhydrid in THF	124
3.3.4.1 ^1H -NMR-Spektrum	124
3.3.5 Reaktion von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Natriumhydrid in Pentan.....	125
3.3.5.1 ^1H -NMR-Spektrum	125
3.3.5.2 ESI-MS-Untersuchung	126
3.3.6 Reduktion von $[\text{Cp}'''\text{NiN}(\text{SiMe})_2]$ mit NaH in THF	132
3.4 1,1', 2,2', 4,4'-Hexa(tert.-butyl)dinickelocen	133
3.4.1 Reaktion von $[(\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ mit NaHg_x , elementarem Kalium, Magnesium, Zink und Aluminium	133
3.4.1.1 ^1H -NMR-Spektrum	134
3.4.1.2 ESI-MS-Untersuchung	135
3.4.1.3 Kristallstrukturanalyse	146
3.4.2 Synthese von 1,1', 2,2', 4,4'-Hexa(tert.-butyl)dinickelocen	149
3.4.2.1 ^1H -NMR-Spektrum	151
3.4.2.2 IR-Untersuchung von $[\text{Cp}'''\text{Ni}]_2$ 3 versus $[(\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ 2	154
3.4.2.3 ESI-MS-Untersuchung	156
3.4.2.4 ESI-MS-Untersuchung in THF.....	156
3.4.2.5 Die ESI-MS-Untersuchung in Acetonitril.....	163
3.4.2.6 Kristallstrukturanalyse	170
3.4.2.7 Theoretische Rechnung	172
3.4.3 CO-Experiment mit dem 1,1', 2,2', 4,4'-Hexa(tert.-butyl)dinickelocen	186
3.4.3.1 ^1H - und ^{13}C - NMR-Spektren	187
3.4.3.2 IR-Untersuchung	191
3.4.4 Zuordnung der NMR-Signale	192
3.4.5 Orientierende Versuche mit dem $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ -Komplex	193

3.4.5.1	Orientierender Versuch Nr. 1 mit dem $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ -Komplex	193
3.4.5.2	Orientierender Versuch Nr. 2 mit dem $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ -Komplex	195
3.4.5.3	Orientierende Versuche mit dem $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ -Komplex 1	198
3.4.5.4	Orientierende Versuche mit dem $\text{Na}(\text{DB-18-K-6})^+\text{Br}^-$	199
3.4.6	Reduktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ mit Na_3Sb_7 in Pentan unter Stickstoff	202
3.5	Alkylcyclopentadienylnickel(II)-Komplexe mit N- und O-Donorliganden.....	203
3.5.1	Darstellung von $[\text{Bis}(\text{trimethylsilyl})\text{amido}](\eta^5\text{-tri(tert.-butyl) cyclopentadienyl})\text{-nickel(II)}$	203
3.5.1.1	^1H -NMR-Spektrum	204
3.5.1.2	IR-Untersuchung	205
3.5.1.3	ESI-MS-Untersuchung	208
3.5.2	Darstellung von $[(\mu\text{-2,2'}\text{-Bis-imidazolino})\text{-Bis}(\eta^5\text{-tri(tert.-butyl) cyclopentadienyl})\text{-nickel(II)}]$ 29	210
3.5.2.1	^1H -NMR-Spektrum	211
3.5.2.2	IR-Untersuchung	214
3.5.2.3	ESI-MS-Untersuchung	216
3.5.2.4	Kristallstrukturanalyse	221
3.5.3	Darstellung von $[(\mu\text{-BzImCOOH})\text{Bis}(\eta^5\text{-tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl})\text{-nickel(II)}]$ 32	223
3.5.3.1	^1H -NMR-Spektrum	224
3.5.3.2	IR-Untersuchung	225
3.5.3.3	ESI-MS-Untersuchung	227
3.5.3.4	Kristallstrukturanalyse	231
3.5.4	Darstellung von $[\{\text{Bis}(\mu^3\text{-dimethylglyoximato})\text{trinickel(II)}\}\text{Bis}(\eta^5\text{-tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl})]$ 34	233
3.5.4.1	^1H -NMR-Spektrum	235
3.5.4.2	IR-Untersuchung	236
3.5.4.3	ESI-MS-Untersuchung	238
3.5.4.4	Magnetische Untersuchungen.....	240
3.5.4.5	Kristallstrukturanalyse	241
3.5.5	Weitere Nickel-Halbsandwichkomplexe	244
4	Experimenteller Teil	249
4.1	Arbeitstechniken und Geräte.....	249
4.2	Ausgangsverbindungen	251
4.2.1	$\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$	251
4.2.2	$[\text{}^4\text{CpNiBr}]_2$ 11	252
4.2.3	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ 2	252
4.3	Versuchsbeschreibungen.....	253
4.3.1	$\text{Bis}[(\mu\text{-hydrido})(\eta^5\text{-tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl})\text{-nickel}]$ 1 durch Reduktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ mit NaH in Pentan	253
4.3.2	Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNiBr}]_2$ mit Na_3Sb_7 in Pentan 12	254
4.3.3	Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNiBr}]_2$ mit Na_3Sb_7 in THF 13	254
4.3.4	Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNiBr}]_2$ mit NaH in THF 15	254
4.3.5	$[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Ni}]$ 16	254
4.3.6	$[(\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH}))_2]$ 17	255
4.3.7	$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ 20	255

4.3.8	Bis[(μ -hydrido)(η^5 -tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel] 1 durch Reduktion von [(Cp ^{'''} Ni(μ -Br)) ₂] mit Na ₃ Sb ₇ in THF	256
4.3.9	Bis[(μ -hydrido)(η^5 -tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel] 1 durch Reduktion von [(Cp ^{'''} Ni(μ -Br)) ₂] mit Na ₃ Sb ₇ in Pentan	256
4.3.10	Bis[(μ -hydrido)(η^5 -tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel] 1 durch Reduktion von [(Cp ^{'''} Ni(μ -Br)) ₂] mit NaH in THF	257
4.3.11	Bis[(μ -hydrido)(η^5 -tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel] 1 aus [Cp ^{'''} NiN(SiMe ₃) ₂] und NaH in THF	257
4.3.12	Reaktion von [(Cp ^{'''} Ni(μ -Br)) ₂] mit NaHg _x , elementaren Magnesium, Zink und Aluminium	258
4.3.13	1,1', 2,2', 4,4'-hexa(tert.-butyl)dinickelocen 3	259
4.3.14	[Cp ^{'''} NiN(SiMe ₃) ₂] 26	259
4.3.15	[(Cp ^{'''} Ni) ₂ (μ -bimin) ₂] 29	260
4.3.16	[(Cp ^{'''} Ni) ₂ (μ -BzImCOO)] 32	260
4.3.17	[Cp ₂ ^{'''} Ni ₃ (μ^3 -DAD) ₂]-Komplex 34	261
4.4	Weitere Nickel Halbsandwichkomplexe (orientierende Versuche)	261
4.4.1	[(Cp ^{'''} Ni) ₂ (μ -BiBzIm)]-Komplex 37	261
4.4.2	[(Cp ^{'''} Ni) ₂ (μ -Chinizarin)]-Komplex 39	261
4.4.3	[(Cp ^{'''} Ni) ₂ (μ -Indigo)]-Komplex 42	262
4.4.4	[(Cp ^{'''} Ni)(Henna)]-Komplex 44	263
4.4.5	[(Cp ^{'''} Ni)(μ -BzImCOO)] 45	263
5	Zusammenfassung und Ausblick	265
5.1	Das Dinickelocen	265
5.2	Mehrkernige Metallkomplexe mit redoxaktiven Liganden bzw. interessanten magnetischen Eigenschaften	285
6	Literaturverzeichnis	287
7	Anhang	296
7.1	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 2 (14199o)	296
7.2	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 16 (hasj150204a)	297
7.3	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 3 (14243o)	298
7.4	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 17 (p21n-neu)	299
7.5	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 19 (hasj150220a)	300
7.6	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 29 (1445o)	301
7.7	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 32 (14133o)	302
7.8	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 34 (14200o)	303
	Danksagung	304
	Lebenslauf	306

Inhalt der beiliegenden CD-ROM

In der hinteren Umschlagseite der Arbeit befindet sich eine CD-ROM. Auf dieser sind folgende Dateien gespeichert:

Anhang A: Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Anhang B: NMR-Spektren

B1 Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ mit Na_3Sb_7 in Pentan

B2 Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ mit Na_3Sb_7 in THF

B3 Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ mit NaH in THF

B4 Reduktion von $[(\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2)]_2$ **11** mit Na_3Sb_7 in Tetradecan

B5 Reduktion von $[(\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2)]_2$ **11** mit Na_3Sb_7 in Cyclohexan

B6 Reduktion von $[(\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2)]_2$ **11** mit Na_3Sb_7 in Hexamethyldisiloxan

B7 Das Bromid-Hydrid $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20**

B8 Orientierende Versuche mit dem $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ **1**

B9 Orientierende Versuche mit dem $\text{Na}(\text{DB-18-K-6})^+\text{Br}^-$

B10 Orientierender Versuch Nr. 1 mit dem $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$

B11 Orientierender Versuch Nr. 2 mit dem $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$

B12 Versuch zur Optimierung der Ausbeute von Dinickelocen $[\text{}^4\text{CpNi}]_2$

B13-B17 Weitere Nickel-Halbsandwichkomplexe **37, 39, 42, 44, 45**

Anhang C: IR-Spektren von **26** und **37** bis **45**

Anhang D: Magnetische Untersuchung von

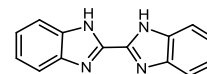
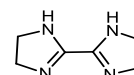
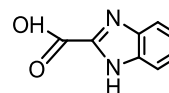
$[\{\text{Bis}(\mu\text{-3-dimethylglyoximato})\text{trinickel(II)}\}\text{Bis}(\eta^5\text{-tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)}]$ **34**

Anhang E: Elektrochemische Untersuchung von **37** und **39**

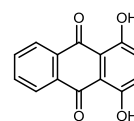
Anhang F: ESI-MS-Untersuchung von **37** bis **45**

Abkürzungsverzeichnis

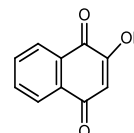
Abb.	Abbildung
Äq	Äquivalent
BiBzIm	2,2'-Bibenzimidazolat
BiBzImH ₂	2,2'-Bibenzimidazol
bimin	2,2'-Bis-2-imidazolinat
biminH ₂	2,2'-Bis-2-imidazolin
br	breites Signal
BzImCOO	Benzimidazol-2-carboxylat
BzImCOOH	Benzimidazol-2-carbonsäure
Chinizarin (ChinizarinH ₂)	1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinon
Ct, zent	Zentroid
Cp	Cyclopentadienyl-
⁴ Cp	1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienyl-
⁵ Cp	Pentaisopropylcyclopentadienyl-
Cp'''	1,2,4-Tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl-
δ	chemische Verschiebung
d	Tagen
dd	Dublett von Dublett
DME	Dimethoxyethan
ESI-MS	Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie
Et	Ethyl-
Et ₂ O	Diethylether
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie gekoppelt
Gl.	Gleichung
h	Stunden
Henna (HennaH)	2-Hydroxy-1,4-naphthochinon
HS	high-spin-Zustand
Hz	Hertz
Indigo (IndigoH ₂)	2,2'-Bis(2,3-dihydro-3-oxoindolylden)
IR	Infrarot (ss sehr stark, s stark, m mittel, w schwach)
LS	low-spin-Zustand

BiBzImH₂biminH₂

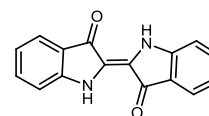
BzImCOOH



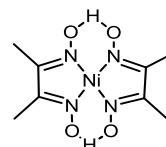
Chinizarin



Henna



Indigo

Ni(HDAD)₂

m	Multiplett
max.	maximal
Me	Methyl
min.	minimal
Ni(HDAD) ₂	Bis(diacetyldioximato)nickel(II)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ÖPV	Ölpumpenvakuum
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
iPr	iso-Propyl
q	Quartett
RSA	Röntgenstrukturanalyse
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
Tab.	Tabelle
^t Bu	tert.-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
VE	Valenzelektronen

Verzeichnis der Verbindungen

- | | | | |
|----|----------------------------------------------------------------------|----|----------------------------------------------------------------|
| 1 | $[\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ | 31 | BzImCOO |
| 2 | $[\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ | 32 | $[(\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ |
| 3 | $[\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni}]_2$ | 33 | $\text{Ni}(\text{HDAD})_2$ |
| 4 | $[\text{Cp}^{\text{---}}_2\text{Ni}]$ | 34 | $[(\text{Cp}_2^{\text{---}}\text{Ni}_3(\mu^3\text{-DAD})_2]$ |
| 5 | $[(\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ | 35 | BiBzImH_2 |
| 6 | $[\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni}]$ | 36 | BiBzIm |
| 7 | $[\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ | 37 | $[(\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni})_2(\mu\text{-BiBzIm})]$ |
| 8 | $\text{HCp}^{\text{---}}$ | 38 | ChinizarinH_2 |
| 9 | $[\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$ | 39 | $[(\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Chinizarin})]$ |
| 10 | $[\text{}^4\text{CpNi}]$ | 40 | $[(\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ |
| 11 | $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ | 41 | IndigoH_2 |
| 12 | Produktgemisch | 42 | $[(\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Indigo})]$ |
| 13 | Produktgemisch | 43 | HennaH |
| 14 | $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ | 44 | $[(\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni})(\text{Henna})]$ |
| 15 | Produktgemisch | 45 | $[(\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni})(\text{BzImCOO})]$ |
| 16 | $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Ni}]$ | | |
| 17 | $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ | | |
| 18 | $[\text{}^4\text{CpNi}]_2$ | | |
| 19 | $[\text{}^5\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ | | |
| 20 | $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ | | |
| 21 | $[(\text{}^4\text{CpNi})_2\text{Br}]^-\text{Na}^+$ | | |
| 22 | $[(\text{}^4\text{CpNi})(\text{H})_2]$ „Neu1“ | | |
| 23 | $[(\text{}^4\text{CpNi})\text{Br}]^-\text{Na}^+$ „Neu2“ | | |
| 24 | $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ | | |
| 25 | $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ | | |
| 26 | $[\text{Cp}^{\text{---}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ | | |
| 27 | biminH_2 | | |
| 28 | bimin | | |
| 29 | $[(\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni})_2(\mu\text{-bimin})_2]$ | | |
| 30 | BzImCOOH | | |

1 Einleitung

1.1 Nickel

Das geheimnisvolle Element Nickel - wie viele Erkenntnisse wurden schon darüber gewonnen und wie viele Geheimnisse behält es noch für sich? Jeder kennt es aus dem täglichen Leben. Einige meiden den Kontakt, andere benutzen es gerne – und lebensnotwendig ist es für alle.

Nickel wurde 1751 erstmals von Baron A. F.

Cronstedt (1722-1765) in Erzen entdeckt. Er versuchte Kupfer aus Rotnickelkies zu gewinnen

und erhielt stattdessen ein silberweißes, glänzendes und unbekanntes Metall. Eine Nickelmünze zeigt den schwedischen Chemiker und Mineralogen A. F. *Cronstedt*, der in eine Mine hinabsteigt [1]. Einige seiner Zeitgenossen haben diese Entdeckung stark angezweifelt, denn das Nickel ließ sich von Anfang an seine Geheimnisse nicht so leicht entlocken. Obwohl die Bergleute den Rotnickelkies, der wie Kupfererz aussah, gut kannten, ließ sich aus diesem kein Kupfer gewinnen. Zudem verursachte dessen Arsen-anteil auch Gesundheits-

beschwerden bei den Arbeitern. So glaubten sächsische Bergleute, dass das Kupfererz von Berggeistern („Nickeln“) verhext sei und nannten es „Teufelskupfer“ [1], [2]. So übernahm A. F. *Cronstedt* 1754 diese mystische Bezeichnung und nannte sein neu entdecktes und vermeintlich verhextes Metall „Nickel“.

Heutzutage ist diese Verwirrung für uns nachvollziehbar, da das Nickel gediegen nur in Eisenmeteoriten (zu ca. 9 %) aus dem Weltall und im Erdkern (zu ca. 7 %) vorkommt [3]. Große Nickelmengen werden bei Vulkanausbrüchen an die Erdoberfläche befördert [4].

Das Nickel ist relativ weitverbreitert, aber meist nur in geringen Konzentrationen und wird aus Nickelerzen sowie nickelhaltigen Erzen gewonnen. Das sind unter anderem, nickelhaltiger Magnetkies (Pyrrhotin) Fe_{1-x}S mit $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ oder das Nickelerz Garnierit $(\text{Mg,Ni})_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$. Weitere Nickelerze sind: „Nickelblende“ NiS , der „Rotnickelkies“ oder Nickelin NiAs , „Weißnickelkies“ NiAs_{2-3} , „Gersdorffit“ NiAsS etc. [3], [5].

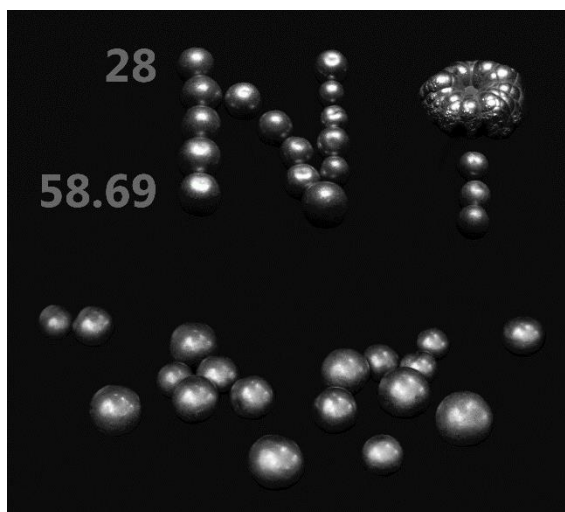




Abbildung 1: Rotnickelkies NiAs (links), Weißnickelkies NiAs_{2-3} (rechts), mit freundlicher Genehmigung von T. Seilnacht [6].

Die letzten Zweifel, dass es sich dabei um ein neu entdecktes Metall handelte, wurden erst durch den schwedischen Chemiker und Analytiker *T.O. Bergmann* 1775 beseitigt, als er das Nickel näher charakterisierte und dessen Unterschiede zu den anderen ihm ähnlichen Elementen beschrieb [7].

Später stellte sich heraus, dass Nickel ein alter Bekannter war: Es kam schon in Münzlegierungen in der Antike vor. In China wurde das Metall schon vor mehr als 2000 Jahren in Metalllegierungen zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen wie Küchengeschirr verwendet. Mehr als 300 verschiedene Legierungen enthalten Nickel als Hauptbestandteil oder in Spuren [4].

Reinnickel lässt sich technisch durch das „Mond-Verfahren“ (99,8-99,9 % Nickel) [8], durch das Carbonylhochdruckverfahren ($p=200$ atm, $T=\text{ca. } 200\text{-}250^\circ\text{C}$, 99,99 % Nickel) [8] und durch das Oxfordverfahren mit anschließender elektrolytischer Raffination (99,2-99,5 %) gewinnen [9].

„Erst Ende des 19. Jahrhunderts erkannte man seine industrielle Verwendung in Form von korrosions- und temperaturbeständigen Legierungen für die Stahlindustrie“ [4]. Durch geringe Nickelzusätze werden die mechanischen Eigenschaften des Stahls erheblich verbessert. In teilweise erheblichen Mengen enthalten Gegenstände des täglichen Bedarfs, Schmuckstücke und Werkzeuge Nickel. Als Legierungsbestandteil findet Nickel seine Verwendung auch in der Medizin bei den chirurgischen Instrumenten und in der Prothetik. [4]

Nickel ist wie Eisen und Kobalt ferromagnetisch. Die Curie-Temperatur für Nickel beträgt 633K, im Gegensatz zu Eisen ($T_c=1041$ K) und Kobalt ($T_c=1394$ K) [10].

1896 entdeckte *C. E. Guillaume* besondere Metalllegierungen aus Nickel und Eisen (Invar). Auf den ersten Blick sahen sie gewöhnlich aus, jedoch zeigten sie „ein erstaunliches Verhal-

ten: Der tatsächliche Ausdehnungskoeffizient war wesentlich geringer, als es die Legierungsanteile von Eisen und Nickel vermuten ließen. In der Tat war die Ausdehnung nur 1/10 des Basismaterials Eisen“ [11]. „Auf welche Weise wird die „normale“ thermische Ausdehnung des Kristallgitters so kompensiert, dass eine stark reduzierte Ausdehnung resultiert?“ [12]

Der Effekt der Wärmeausdehnung ist schon lange bekannt. Bei extremer Hitze können Eisenbahnschienen länger werden und sich verbiegen und im Winter sind Stromleitungen straffer gespannt als im Sommer. Als Uhrmachersohn wusste *C. E. Guillaume* ganz genau, dass für Präzisionsinstrumente diese Erscheinung ein ernstes Problem sein kann. „Wer will schon eine Uhr kaufen, die nur in einem bestimmten Temperaturbereich richtig tickt, weil sich bei großer Hitze irgendwelche Rädchen oder Schrauben gegeneinander verschieben?“ [11] „Nach unseren heutigen Erkenntnissen, sind die Kräfte an der Wärmeausdehnung schuld, die zwischen den Atomen des Materials wirken. Je höher die Temperatur, umso schneller schwingen die Atome um ihren Platz in der Metallstruktur herum. Um den Abstand zwischen zwei Atomen um eine bestimmte Distanz zu verkürzen, ist allerdings etwas mehr Energie nötig als um den Abstand im selben Maß zu erhöhen. Daher führen die Schwingungen der Atome eher zu einer Abstandsvergrößerung, das Material dehnt sich aus“ [11].

Die temperaturinvariante Ausdehnung wurde in zahlreichen Technikbereichen genutzt, vor allem in der Präzisionsmesstechnik. „Später fertigte man aus Invar auch die Lochmasken von Röhrenbildschirmen, die den Elektronenstrahl genau auf den richtigen Bildpunkt des Monitors lenken. Würde diese Lochmaske bei steigender Temperatur ihre Größe nur ein kleines bisschen ändern, würde der Elektronenstrahl des grünen Bildanteils plötzlich auf den roten oder blauen Bildpunkten landen oder umgekehrt. Das Bild wäre vollkommen falsch“ [11].

„*C. E. Guillaume* entdeckte darüber hinaus auch noch das Material „Elinvar“: Legierungen mit temperaturunabhängigen elastischen Konstanten, die u. a. als Federmaterial in mechanischen Uhren ihre Verwendung finden. 1920 erhielt Guillaume den Physik-Nobelpreis für seine Entdeckungen – in einer Zeit, in der man gerade erst damit begann, die Quantenphysik zu verstehen“ [12].

Man nutzte Jahrzehntlang die FeNi-Anomalie, ohne zu wissen, wie sie zu erklären ist. Die Computersimulationen, mit denen man die Wärmeausdehnung von Materialien auf mikroskopischer Skala visualisieren kann, zeigten, dass dieser Effekt allerdings nicht bei allen Materialien gleich stark ist. Die magnetische Ordnung eines Materials geht bei extremer Hitze, oberhalb der Curie-Temperatur verloren – und genau dort endet auch der Invar-Effekt. „Also muss es ein magnetisches Phänomen geben, das unterhalb der Curie-Temperatur der gewöhnlichen Wärmeausdehnung entgegenwirkt“ [13], [14], [15]. Die geringste thermische Ausdehnung und den größten ferromagnetischen Magnetovolumeneffekt besitzt die klassische Invar-

legierung $\text{Fe}_{0,65}\text{Ni}_{0,35}$ (1,8%). Bei höheren Nickelgehalten verschwindet der Effekt. Den größten Antiinvar-Effekt zeigt das γ -Eisen [12].

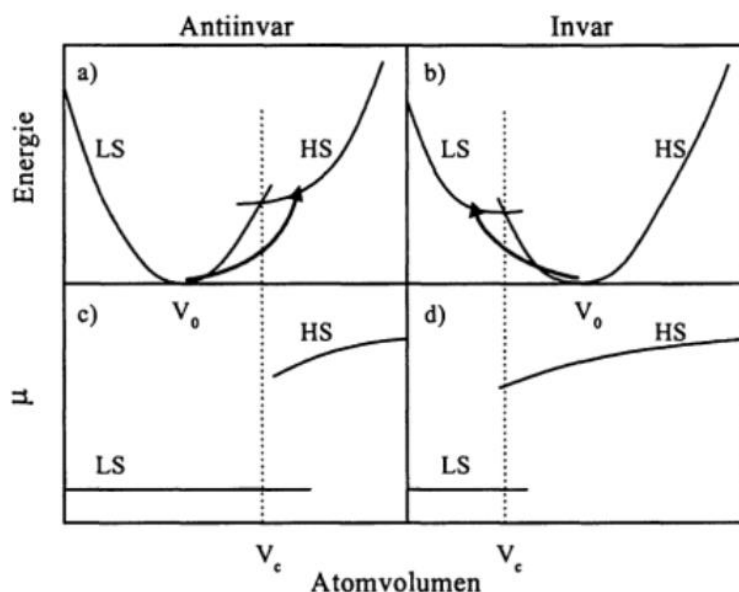


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Volumenabhängigkeit der Gesamtenergie (a, b) und des magnetischen Moments (c, d). Die Pfeile geben die Besetzungsänderung mit steigender Temperatur an [12], [16].

„Fe-Ni-Invar-Legierungen besitzen einen ferromagnetischen Grundzustand mit relativ hohem magnetischem Moment und großem Volumen. Durch Zulegieren von Nickel wird der HS-Zustand stabilisiert und der LS-Zustand mit kleinerem Volumen energetisch ungünstiger. Es findet also eine Umkehrung des Grundzustandes in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung statt“ [12].

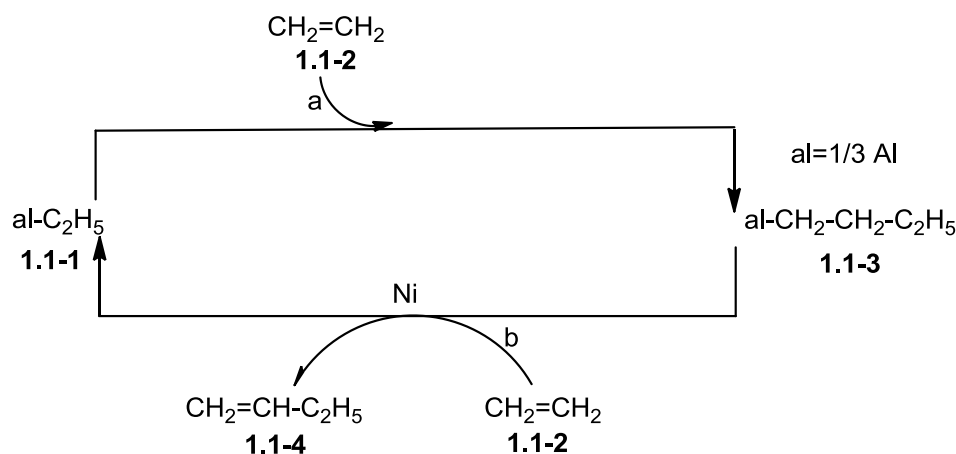
Allerdings wird der Invar-Effekt auch heute noch nicht ganz vollständig verstanden. „Vielleicht hält das verhexte Nickel an der Invar-Effekt-Forschung ja noch so manche Überraschungen bereit – ähnlich der Überraschung, die *Guillaume* erlebte, als er ihn entdeckte“ [11].

Nickel kann in zwei Modifikationen vorliegen: das α -Nickel mit der hexagonal-dichtesten Kugelpackung und das stabilere β -Nickel mit der kubisch-dichtesten Kugelpackung [3].

Nickel wird als preisgünstigster Hydrierungskatalysator in Form von Raney-Nickel (trägt schon Wasserstoff auf der Metalloberfläche) sowie Nickel auf Kieselgur verwendet [17].

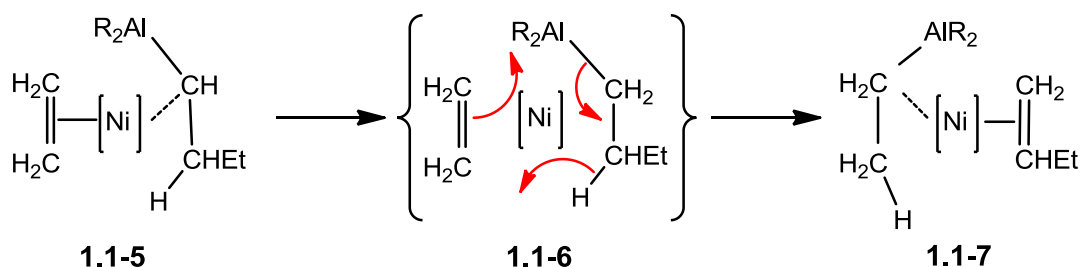
1912 erhielt der französische Chemiker *P. Sabatier* den Nobelpreis für seine „Hydrierung organischer Verbindungen an feinverteiltem Nickel“ [18].

1953 untersuchte *K. Ziegler* mit seinen Mitarbeitern die Aufbaureaktion von Ethylen in Gegenwart von Triethylaluminium bei 100°C unter Druck, um möglichst langkettige Oligomere zu erhalten. Jedoch führte ein Reaktionsansatz zum entgegengesetzten Ergebnis, es bildete sich anstelle langkettiger Alkylaluminiumverbindungen selektiv 1-Buten (siehe Schema 1, Weg b) [19], [20], [21]. Die Gründe für den abweichenden Reaktionsablauf lagen zunächst vollkommen im Dunkeln.



Schema 1: Ziegler-Aufbaureaktion von Ethylen [21].

Die systematische Suche nach den Gründen dieses eigenartigen Effektes brachte die Erkenntnis, dass beim Reinigen des verwendeten V2A-Autoklaven mit Salpetersäure eine kleine Menge einer Nickelverbindung entstand und beim Spülen nicht vollständig entfernt wurde bzw. Triethylaluminium eine kleine Verunreinigung an Nickelsalzen beinhaltete. Auch Spuren von Acetylen im verwendeten technischen Ethen trugen zur Stabilisierung des Katalysators bei. Dieser Nickeleinfluss auf die Aufbaureaktion wird in der Literatur als **Nickeleffekt** bezeichnet [19], [20], [21].



Schema 2: Nickelkatalysierte Dimerisation von Ethen [19].

Die Nickel(II)-Verbindungen werden von den im Reaktionsgemisch vorhandenen Olefinen durch Trialkylaluminium zum Nickel(0) reduziert. Es entsteht ein Nickel(0)-Komplex mit Ethyl-

en **1.1-5**. Gleichzeitig bilden sich Mehrzentrenbindungen zwischen Nickel(0)-Komplex und Trialkylaluminium aus, in denen die α -C-Atome des Trialkylaluminiums die Nickel- und Aluminiumatome verbrücken. Danach findet wahrscheinlich eine electrocyclische Austauschreaktion **1.1-6** statt, wobei ein Butennickel(0)-Komplex mit koordinierten Ethyldialkylaluminium **1.1-7** entsteht. „Durch Ligandensubstitution (Buten/Ethen) und Ethen-Insertion in die Al-C-Bindung (**1.1-7**→**1.1-5**) wird der katalytische Zyklus geschlossen“ [19], [22].

Die Entdeckung dieses „**Nickel-Effektes**“ war der Ausgangspunkt für die Entwicklung der „Ziegler-Katalysatoren“. „Die Cokatalyse mit Nickel eröffnete die Möglichkeit, auf dem Wege einer aluminiumorganischen Reaktion Ethylen selektiv zum Buten zu dimerisieren. Die Nickel-Cokatalyse war eine Überraschung; sie führte sehr bald zu weiteren.“ [23] *K. Ziegler* beschrieb seine Begegnung mit dem geheimnisvollen Nickel so: „Ich habe angefangen wie der Wanderer, der in ein unbekanntes Land eindringt und wohl ahnt, dass vor ihm viel Schönes und Interessantes liegen mag, der auch hin und wieder ein Stück des Weges überschauen kann, der aber doch nicht weiß, wohin ihn die Reise schließlich führt. Die Treiberfeder war dabei allezeit nur die wissenschaftliche Neugier, der unbändige Spaß, den es macht, wenn man irgendetwas entdeckt, was noch niemandem vorher bekannt war. Das unbekannte Land waren jene Verbindungen, die Metalle an Kohlenstoff gebunden enthalten und die hochinteressant, aber zunächst praktisch ohne jede Bedeutung waren...“ [22]

Als Spurenelement ist Nickel in Form des zweiwertigen Ni^{2+} -Kations für viele Mikroorganismen, Pflanzen, manche Tiere, z.B. Hühner, Ratten sowie Schweine, und möglicherweise auch für den Menschen essentiell [24]. Der menschliche Organismus braucht Nickel in sehr geringen Mengen und der Bedarf wird durch die normale Mischkost gedeckt. Nur einige nickelhaltige Enzyme konnten bisher identifiziert werden. Sie enthalten Nickel-Ionen im katalytischen Zentrum entweder als Cofaktor oder das Metall spielt eine „koordinierende“ Rolle [4], [25], [26]. Der überwiegende Teil ist redoxaktiv [24].

Heute wie früher hat Nickel, trotz seiner Vielfältigkeit, keinen guten Ruf: Es führt häufig zu Allergien, wirkt in einigen Verbindungen krebserregend und kann schwere Vergiftungen verursachen. In den letzten Jahren werden Metalle und Legierungen, die mit der Haut in Kontakt kommen können, seltener vernickelt [4].

Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen waren das Thema des Nobelpreises für Chemie 2010. „Was aber kann der kleinere Bruder des Palladiums – das Nickel – in der synthetischen organischen Chemie leisten?“ [27]

Pd-katalysierte Stille-, Negishi- und Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen wurden nicht gleich als erfolgversprechend erkannt und erst einige Jahre später angesetzt. M. Kumada veröffentlichte fast gleichzeitig mit der Mizoroki-Heck-Reaktion die erste mit Nickel-Phosphan-Komplexen

katalysierte Kreuzkupplungsreaktion [28]. V. B. Phapale [29] beschrieb eine nickelkatalysierte Variante der Negishi-Kupplung. „Das Phänomen, dass Metalle aus der ersten Übergangsreihe aktiver sind als ihre Analoga aus der zweiten Reihe, lässt sich auch in der Nickelgruppe beobachten. Auf Nickel basierende Katalysatoren sind meist reaktiver als ihre Palladiumanaloga. Sie lassen sich deshalb häufig unter milderen Reaktionsbedingungen verwenden und aktivieren unreaktive Bindungen wie C-H- und C-C-Bindungen leichter. Außerdem ist der Preis für Nickel am Rohstoffmarkt geringer als der des Palladiums“ [27]. So werden nickelkatalysierte Reaktionen zum Teil auch zu den konventionellen Kreuzkupplungsmethoden verwendet. Vielseitige Anwendungen in der verschiedenen Synthese sind in Zukunft zu erwarten, auch wenn die Methodenentwicklung in der Nickelkatalyse noch immer im Vordergrund steht [27].

Die Vielseitigkeit der Nickel-Oberflächen-Koordinationschemie bei der Herstellung der neuartigen niederdimensionalen Strukturen zeigten *W. Xu et al.* [30]. Sie erhielten 2015 oberflächenkoordinierte Nanostrukturen. Dabei war Nickel auf einer Au(111)-Oberfläche fähig, Terphenyldinitril-Liganden mit einer 120°-Anordnung zweier CN-Substituenten (TPDCN) dreifach zu koordinieren und fraktale Strukturen zu bilden. *W. Xu et al.* gelang die Synthese eines metallorganischen Sierpinski-Dreiecks (siehe Abbildung 3) aus Ni-TPDCN-Komplexen.

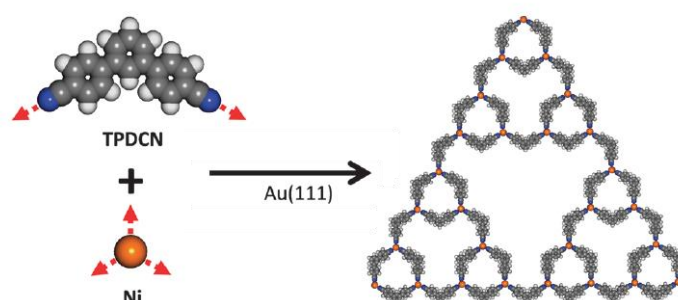


Abbildung 3: Von *Xu et al.* [30] erhaltenes 2D-Sierpinski-Dreieck mit TPDCN-Liganden auf einer Au(111)-Oberfläche. N: blau, C: grau, H: weiß und Ni: orange [31].

Die gebildete Verbindung zeigt eine sehr hohe Bindungsenergie und thermische Stabilität bis 450 K.

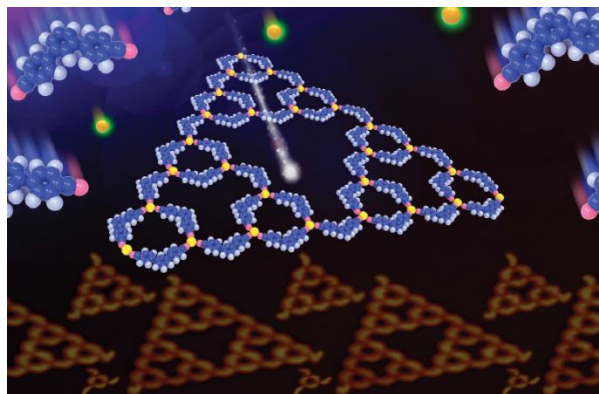


Abbildung 4: Das DFT-berechnete 2D-metallorganische Sierpinski-Dreieck (oben) und seine Scanning Tunneling Mikroskope Bilder (STM) (unten) [31].

W. Xu *et al.* [30] gehen davon aus, dass diese fraktale Strukturen im Redox-, Photochemie- und im magnetischen Bereich nützlich sein könnten.

Nickel hat in seinen chemischen Verbindungen hauptsächlich die Oxidationsstufe +2. „Die wässrige Chemie beschränkt sich im Wesentlichen auf die zweiwertige Stufe. Man kennt auch Verbindungen mit Nickel der Oxidationsstufen -1, 0, +1 (z. B. $[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$, $[\text{NiCl}(\text{PR}_3)_3]$), ferner +3, +4 (z. B. $\text{NiO}(\text{OH})$, NiO_2)“ [3].

Die binären Nickelhalogenide NiX_2 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sind sehr gut als Ausgangsverbindungen für die Metallorganische Chemie zugänglich. Für die Darstellung von vielzähligen paramagnetischen Nickelkomplexen in Anwesenheit von Alkylcyclopentadienyl-Liganden hat sich im Arbeitskreis H. Sitzmann das wasserfreie $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$ etabliert [32], [33]. Nickel(II)bromid kann aus den Elementen synthetisiert und als Dimethoxyethan-Komplex in reiner Form isoliert werden.



Abbildung 5: $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$ in der Glovebox unter Argonatmosphäre.

Aus $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$ entstehen mit verschiedenen Alkylcyclopentadienyl-Liganden sehr reaktive Nickel-Zweikernkomplexe mit Bromidbrücken. Diese Komplexe des Typs $[\text{R}^i\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ mit 1,2,4-Tri-(tert.-butyl)cyclopentadienyl- und Tetraisopropylcyclopentadienyl-Liganden sind wegen der höheren Anzahl der d-Elektronen des Nickels stabiler als die entsprechenden Eisenkomplexe [34], die gegen Oxidation sehr viel empfindlicher sind.

Nach orientierenden Versuchen [35] isolierte und charakterisierte *M. Schär* [34] 1995 den ersten Vertreter einer Nickel-Halbsandwichverbindung vom Typ CpNiX , $[\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** ohne zusätzliche Donorlösungsmittel. Abbildung 6 zeigt Tetraisopropylcyclopentadienylnickel(II)- **11** (rechts) und 1,2,4-Tri-(tert.-butyl)cyclopentadienylnickel(II)- **2** (links)-Komplexe.

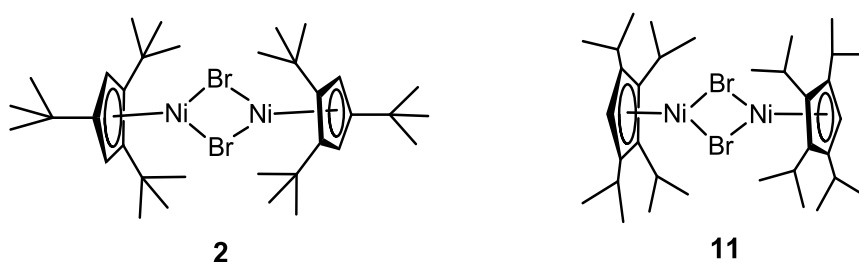


Abbildung 6: 1,2,4-Tri-(tert.-butyl)cyclopentadienylnickel(II)- **2** (links) und Tetraisopropylcyclopentadienylnickel(II)- **11** (rechts) Komplexe.

Die anschließenden Experimente damit führte 2000 *D. Saurens* [32] durch. Er zeigte die Vielseitigkeit des $[\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ -Komplexes. Auch ihre katalytischen Eigenschaften in den Polymerisationsreaktionen wurden getestet. *F. Zimmer* [33] konnte 2003 $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ isolieren und charakterisieren. Er führte damit mehrere erfolgreiche Ansätze durch, um die Reaktivität der Ausgangsverbindung zu testen. Vor allem unternahm er auch die ersten Versuche, ein Dinickelocen $[\text{Cp}''\text{Ni}]_2$ zu gewinnen. Mit $[\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ konnte *D. Weismann* [36] 2011 Distickstoff aktivieren und damit einen Zugang zu einem sehr aktuellen Forschungsgebiet eröffnen.

1.2 Mehrkernige Metallkomplexe mit O- und N-Donorliganden

Mehrkernige Übergangsmetallkomplexe mit interessanten magnetischen Eigenschaften werden seit vielen Jahren intensiv untersucht.

S. Reh [37] beschrieb 2013 in ihrer Dissertation faszinierende neue Fe(II)- und Co(II)-Komplexe mit den primären Tetraazamakrozyklischen Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ und $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$, wobei $\text{L}=2,11\text{-Diaza}[3,3](2,6)\text{pyridinophan}$ ist. Diese Liganden sind gut geeignet, um mit Fe(II)- und Co(II)-Ionen Spinübergänge zu verwirklichen und den selten intermediate Spin-Zustand in Eisen(II)-Komplexen zu stabilisieren.

Während der Spin Crossover durch Temperatur- oder Druckänderung oder durch Lichteinstrahlung induziert werden kann, führt die Valenztautomerie zu einer intramolekularen Redoxreaktion zwischen einem Metallion und einem koordinierten Ligand, die in einigen Fällen von einer Änderung des Spinzustands des Komplexes begleitet wird [38].

Abbildung 7 zeigt die Spinübergangskurve $\gamma_{\text{HS}}(T)$ für $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$ -Komplex. Ein gradueller Spinübergang bei einer Übergangstemperatur von 245K wurde mittels SQUIDMagnetometrie nachgewiesen. Auch die Mößbauer-Spektren belegen einen Spincrossover.

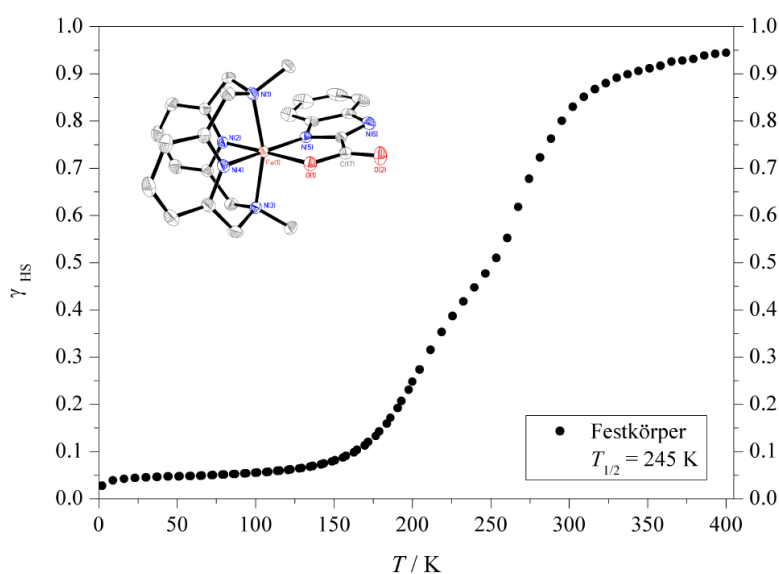


Abbildung 7: Die Temperaturabhängigkeit von γ_{HS} für $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$ zeigt einen graduellen Spinübergang bei einer Übergangstemperatur von 245K, mit freundlicher Genehmigung von S. Reh [34].

Als Liganden wurden 2-Pyridincarboxylat, 2,2'-Bibenzimidazol-2-carboxylat, 2,2'-Bis-2-imidazolinat, Ben-zimidazol-2-carboxylat und 2,2'-Bis-2-imidazolinat eingesetzt.

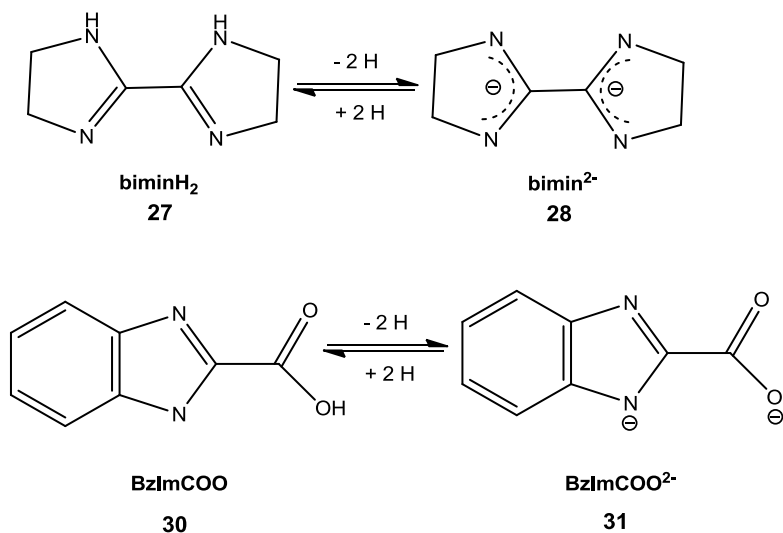
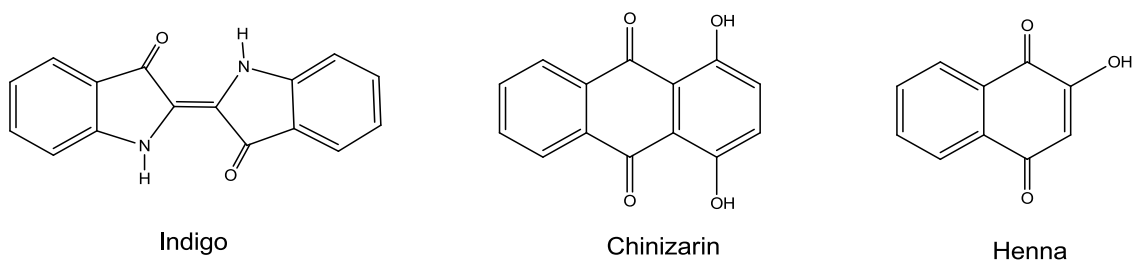
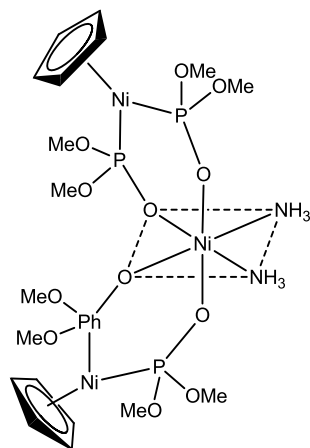


Abbildung 8: Die 2,2'-Bis-2-imidazolin (**biminH₂**) und 2,2'-Bis-2-imidazolinat sowie Benzimidazol-2-carbonsäure und Benzimidazol-2-carboxylat [37].

Die von *S. Reh* [37] untersuchten Komplexe inspirierten uns, auch Alkylcyclopentadienylnickel-Fragmente mit N- und O-Donorliganden herzustellen und ihre magnetischen Eigenschaften zu untersuchen. In dieser Arbeit wurden auch Naturfarbstoffe wie Indigo (2,2'-Bis(2,3-dihydro-3-oxoindolyliden)), Chinizarin (1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinon) und Henna (2-Hydroxy-1,4-naphthchion) als N- und O-Donorliganden eingesetzt.



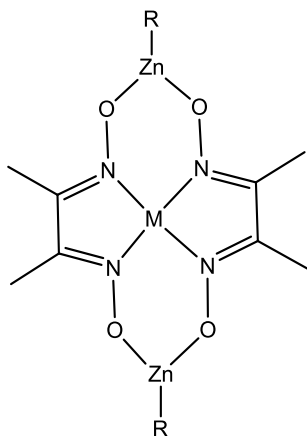
Das Interesse an dreikernigen Nickelkomplexen besteht schon seit einiger Zeit. 1981 beschrieben *H. Werner et al.* [39] einen hellroten, in Toluol löslichen, nur wenig luftempfindlichen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_2\text{O}\}_2]_2\text{Ni}(\text{NH}_3)_2$ -Komplex **1.2-1** (siehe Abbildung 9).



1.2-1

Abbildung 9: Der von Werner beschriebene Amminokomplex $[C_5H_5Ni\{P(OMe)_2O\}_2]_2Ni(NH_3)_2$ [39].

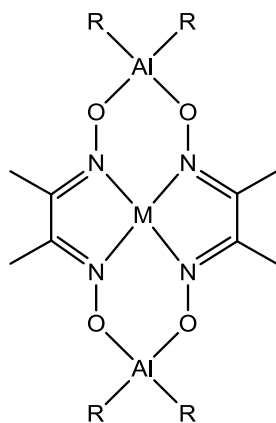
N. Voiculescu [40] beschrieb 2001 eine neue Klasse von planaren diamagnetischen in Benzol unlöslichen Verbindungen. Sie wurden über die Nickel(II)-, Palladium(II)- und Kupfer(II)-diacetyldioxime (DAD), -diphenyldioxim (DPhD) [40] bzw. -salicyldoximat (SALOX) [41] mit der Aluminium-, Zink- und Kupferverbindungen (1,5:2) in Benzol erhalten (siehe Abbildung 10).



1.2-2



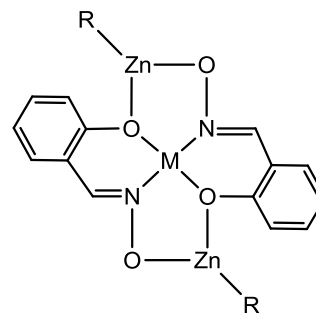
M=Ni(II), Pd(II), Cu(II);
E= Al, Zn; R=CH₃, C₂H₅, C₆H₅,
i-C₄H₉, Cl



1.2-3



M=Ni(II), Pd(II), Cu(II);
R=CH₃, C₂H₅, C₆H₅, i-C₄H₉, Cl



1.2-4



M=Ni(II), Pd(II), Cu(II);
R=CH₃, C₂H₅, C₆H₅, i-C₄H₉, Cl

Abbildung 10: Dreikernige Al- und Zn-Komplexe mit M = Ni(II), Pd(II), Cu(II), wobei R=CH₃, C₂H₅, C₆H₅, i-C₄H₉ und Cl ist [40], [41].

Die $[\text{Ni(II)(DAD)}_2\{\text{Al}^i\text{Bu}\}_2]$ - und $[\text{Ni(II)(DAD)}_2\{\text{ZnC}_6\text{H}_5\}_2]$ -Komplexe sind orange, $[\text{Ni(II)(DPhD)}_2\{\text{AlC}_6\text{H}_5\}_2]$, sowie $[\text{Ni(II)(DAD)}_2\{\text{AlC}_6\text{H}_5\}_2]$ zeigen braune Farbe. Der $[\text{Ni(II)(DPhD)}_2\{\text{Al}^i\text{Bu}\}_2]$ -Komplex ist dunkelrot und die Verbindung $[\text{Ni(II)(SALOX)}_2\{\text{ZnC}_6\text{H}_5\}_2]$ ist grau-violett gefärbt.

Bis jetzt wurden mehrkernige Cluster intensiv untersucht, in denen die paramagnetischen Metallionen miteinander durch Brückengruppen mit Sauerstoff (Phenoxo-, Hydroxo-, Alkoxo-) verknüpft sind, um magnetischen Austausch zu ermöglichen. A. *Rujjwatra et al.* [42] beschrieb 2013 eine Verbindung solcher Art.

Y. *Nie et al.* [43] isolierten und untersuchten 2014 einen dreikernigen Ni(II)-Cluster $[\text{Ni}_3(\text{bpca})_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (bpca⁻=Anion von Bis(2-pyridylcarbonyl)amin, bpy=2,2'-bipyridin). Die drei Ni(II)-Ionen befinden sich jeweils in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung, überbrückt durch das bpca (siehe Abbildung 11).

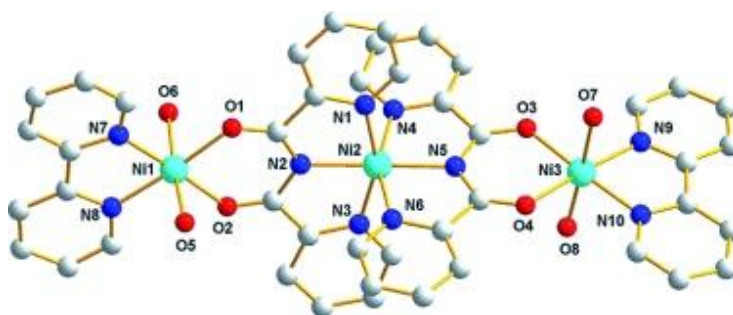


Abbildung 11: Der dreikernige Ni(II)-Cluster $[\text{Ni}_3(\text{bpca})_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [43], [44] .

Eine temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität zeigte eine schwach antiferromagnetische Wechselwirkung in der Ni_3 -Einheit mit $J = -0.67 \text{ cm}^{-1}$. Die intramolekularen $\text{Ni1} \cdots \text{Ni2}$ und $\text{Ni2} \cdots \text{Ni3}$ Abstände sind $5,3018(4) \text{ \AA}$ und $5,3047(4) \text{ \AA}$. Der intramolekulare $\text{Ni1} \cdots \text{Ni3}$ Abstand beträgt $10,5977(9) \text{ \AA}$ und ist viel länger als der kürzeste intermolekulare $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$ Abstand $7,6801(7) \text{ \AA}$ [43].

Der lineare dreikernige Nickel(II)-Komplex $[\text{Ni}_3\text{L}_2(\text{OCn})_4]$ **1.2-5**, mit ($\text{L} = 2\text{-}[(3\text{-dimethylamino-Propylimino})\text{-methyl}]\text{phenol}$, $\text{OCn} = \text{Cinnamat}$) wurde 2011 von *Saha et al.* [45] erhalten und charakterisiert (siehe Abbildung 12).

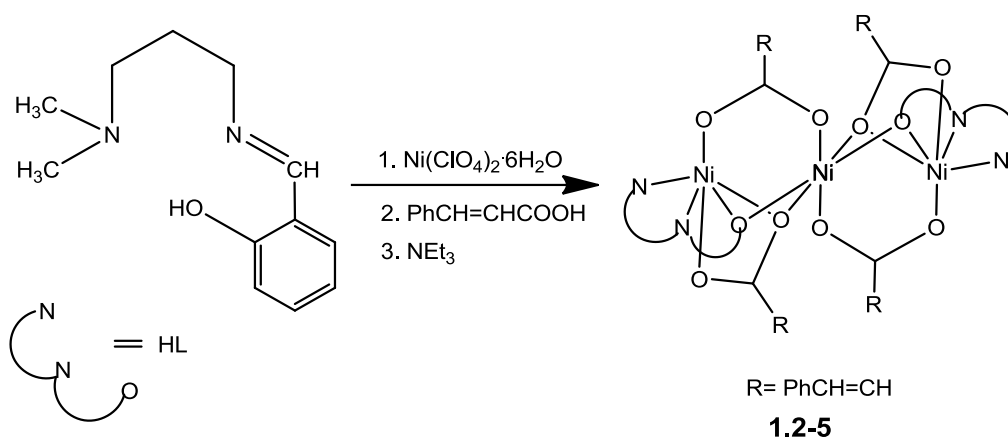


Abbildung 12: Ein dreikerniger Nickelkomplex von Saha et al. [45].

Die molekulare Struktur von **1.2-5** zeigte (siehe Abbildung 13), dass jedes Nickelion eine oktaedrische Koordinationsgeometrie einnimmt. Die drei Nickel-Ionen werden durch Phenolat-Brücken-O-Atome und durch zwei verschiedene Koordinationsvarianten von Cinnamato-Brückenliganden zusammengehalten.

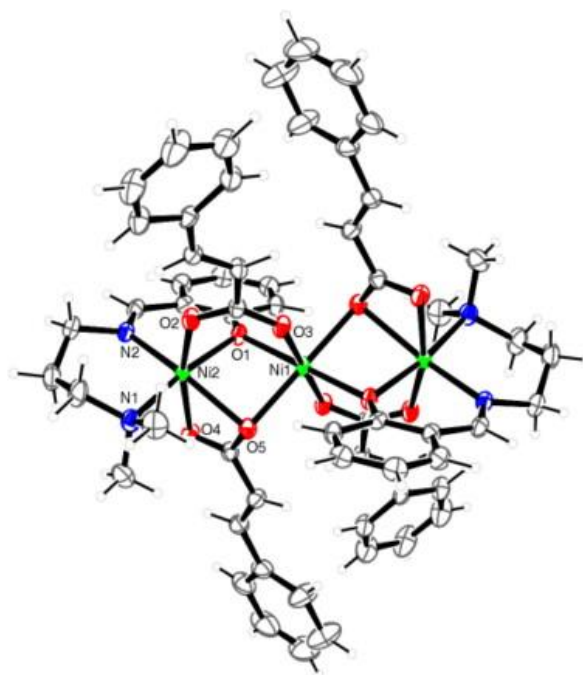


Abbildung 13: Molekulare Struktur von $[\text{Ni}_3\text{L}_2(\text{OCn})_4]$ **1.2-5**, mit $(\text{L} = 2\text{-}[(3\text{-dimethylamino-propylimino)-methyl}]phenol, \text{OCn} = \text{Cinnamat})$ [45], [46].

Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von **1.2-5** ist mit einer mäßigen intramolekularen ferromagnetischen und einer schwachen intermolekularen antiferromagnetischen Wech-

selwirkung im Einklang. Die DFT-Rechnung zeigte, dass eine kleine Winkeländerung in der Phenolat-Brücke die magnetischen Eigenschaften stark beeinflussen kann.

Ein dreikerniger Alkylcyclopentadienylnickelkomplex mit dem klassischen [Nickel(II){bis(diacetyldioximato)}]-Ligand wurde noch nicht erhalten. Es wäre interessant, seine magnetischen Eigenschaften zu erforschen.

1.3 Zweikernkomplexe mit direkter Metall-Metall-Bindung

Seit der Pionierarbeit von *F. A. Cotton et al.* [47] 1964 mit der ersten M-M-Vierfachbindung im $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ (Re-Re 2.24 Å) werden neue Varianten der Metall-Metall-Bindung intensiv erforscht [48], [49].

Viele homo- und heterobimetallische Komplexe wurden in den letzten Jahren präsentiert, obwohl das Interesse dafür auch in der Vergangenheit groß war. 1999 wurde von *Mach* [50] durch die Reduktion von $[\{\eta^8\text{-}1,4\text{-R}_2\text{C}_8\text{H}_6\}\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2(\text{THF})]$ ($\text{R}=\text{SiMe}_3$) mit Magnesium in der Anwesenheit von Bis(trimethylsilyl)acetylen ein diamagnetischer $\text{Bis}[\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}1,4\text{-bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraentitan}](\text{Ti-Ti})$ -Komplex in niedriger Ausbeute erhalten und charakterisiert. Der Ti-Ti-Abstand beträgt 2.326(2) Å.

Die Verbindungen mit polarer Metall-Metall-Wechselwirkung haben ein großes Anwendungspotential und sind besonders wichtig für das Verstehen und Entwickeln der Übergangsmetall-Katalysatoren [51].

Die von *J. Meyer* 2015 [51] beschriebenen heterobimetallischen Komplexe wurden durch eine Reaktion eines $\text{Tris}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\{\text{bis(trimethylsilyl)amido}\}$ -Metallkomplexes des Typs $[\text{M}\{\text{C}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}$) mit zwei Äquivalenten der Cyclopentadienyltricarbonylmetallhydride $[\text{MCp}(\text{CO})_3\text{H}]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$) erhalten. Abbildung 14 zeigt die Metall-Metall-Abstände der von *Meyer* erhaltenen, heterobimetallischen Komplexe [51].

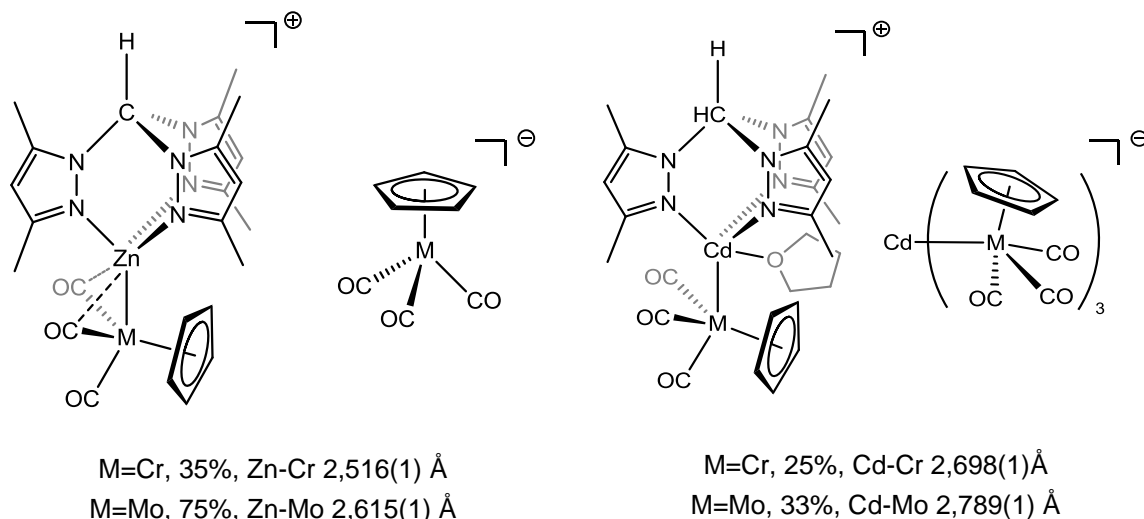
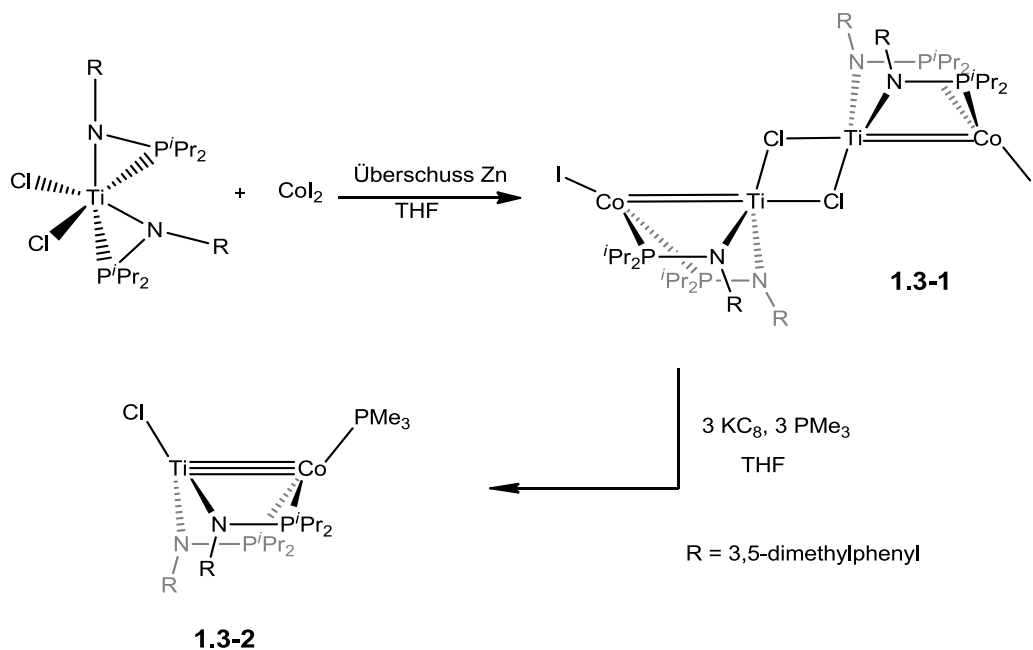


Abbildung 14: Heterobimetallische Komplexe von J. Meyer et al. (2015), [51].

Alle Komplexe sind gelb und wurden aus einer Pentan/THF-Lösung auskristallisiert. Sie sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

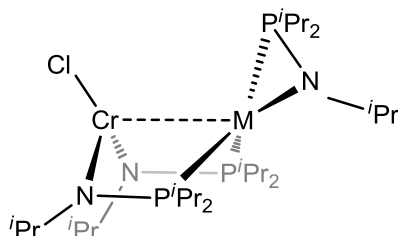
Die Wechselwirkungen zwischen frühen und späten Übergangsmetallen sind aufgrund von deren Relevanz für das beobachtete Phänomen erhöhter Reaktivität im Bereich der Oberflächen-Katalyse (z. B. Fischer-Tropsch-Prozess) von großem Interesse. C. M. Thomas et al. [52] präsentierten 2015 heterobimetallische Ti-Co-Komplexe (siehe Schema 3). Bei dem symmetrischen Tetrametallkomplex **1.3-1** beträgt der Ti-Co-Abstand 2,2051(4) Å, bei dem Komplex **1.3-2** mit einer Metall-Metall-Dreifachbindung und planarer Geometrie 2,0236(9) Å.



Schema 3: Synthese der heterobimetallischen Ti-Co-Komplexe **1.3-1** und **1.3-2** (2015), [52].

Interessanterweise wurde für die Reduktion im ersten Fall das Zinkpulver und im zweiten Fall Kaliumgraphit verwendet. [52]

C. M. Thomas *et al.* [53] berichteten 2015 über die Cr-Rh- bzw. Cr-Ir-Heterobimetallkomplexe des Typs $[\text{ClCr}(\mu\text{-}^i\text{PrNP}^i\text{Pr}_2)_2\text{M}(\eta^2\text{-}^i\text{PrNP}^i\text{Pr}_2)]$ (siehe Abbildung 15) und untersuchte die elektronische Struktur und die Redox Eigenschaften dieser Verbindungen.



M=Rh, grüne Blöcke, 45%, Cr-Rh 2,6095(3) Å

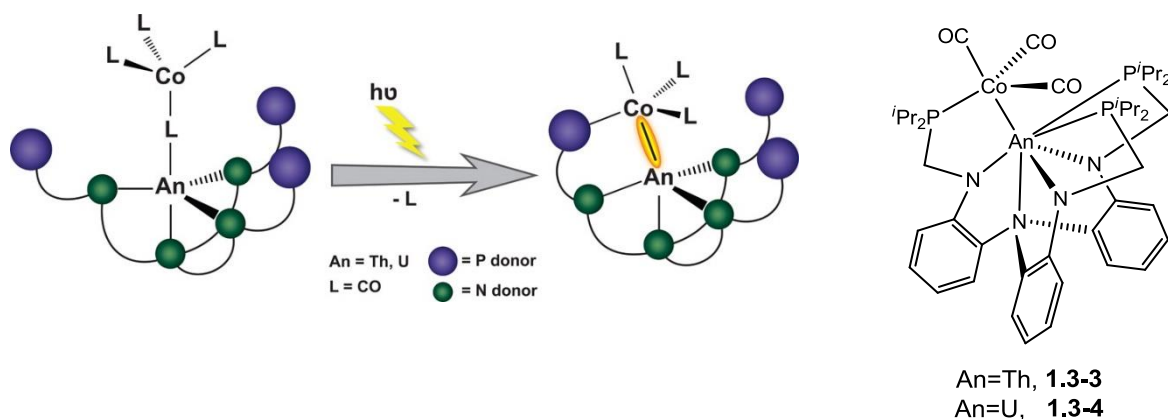
M=Ir, grüne Nadeln, 62%, Cr-Ir 2,6064(4) Å

Abbildung 15: Cr-Rh- bzw. Cr-Ir-Heterobimetallkomplexe (2015), [53].

Die Autoren nehmen an, dass komplexere Metall-Metall-Wechselwirkungen und reaktivere Komplexe dann zu erwarten seien, wenn offenschalige Komplexe der 3d-Metalle vorlägen [53]. Für solche zurzeit seltenen Heterobimetallkomplexe werden schon nützliche Anwendungen vorgeschlagen. Der von C. M. Thomas *et al.* [54] 2010 beschriebene Zr-Co-Heterobimetallkomplex hat seine Aktivität bei der stöchiometrischen σ/π -Aktivierung, katalytischen Kupplungen und Hydrosilylierungsreaktionen gezeigt.

Die zweikernigen Kobalt-Actiniden-Komplexe mit Thorium und Uran wurden 2014 von J. Arnold *et al.* [55] hergestellt.

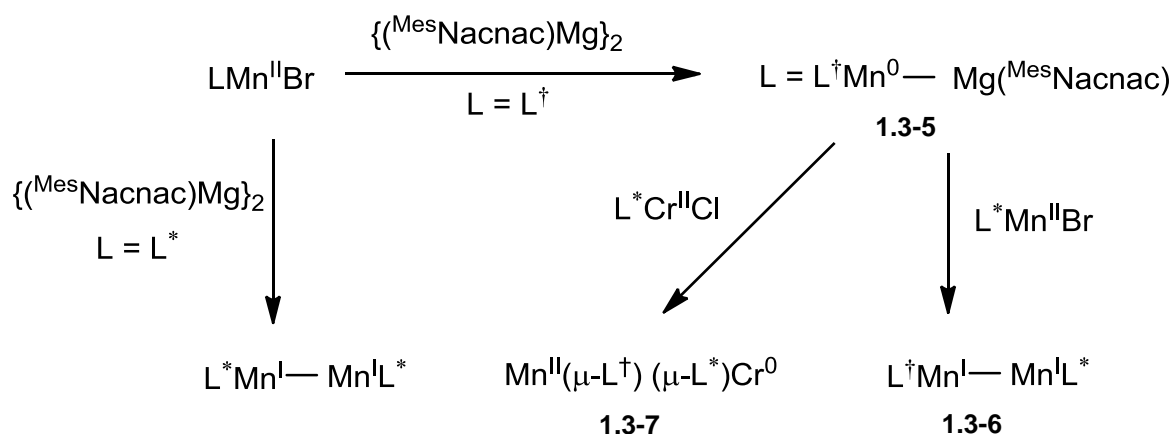
Beim Bestrahlen des Isocarbonyl-Komplexes mit ultravioletttem Licht (siehe Schema 4) wurden Actiniden-Metall-Bindungen in guten Ausbeuten erhalten, 61% beim Thorium-Kobalt-Komplex **1.3-3** in Form von farblosen Blöcken und 58% beim Uran-Kobalt-Komplex **1.3-4** von roten Blöcken.



Schema 4: Zweikernige Kobalt-Actiniden-Komplexe mit Thorium und Uran von J. Arnold et al. [55], [56].

Dieses Photolyse-Verfahren ist ein neuer Ansatz für eine ungewöhnliche Klasse von Komplexen. Röntgenographische Untersuchung zeigte, dass die Abspaltung der Carbonylbrücke und Bildung der Metall-Metall-Bindung durch die Koordination eines Phosphin-Arms eines N_4P_3 -Liganden an das Kobaltzentrum begleitet wurde. Der Thorium-Kobalt-Abstand beträgt 3,0771(5) Å und der Uran-Kobalt-Abstand erreicht 3,0319(7) Å.

C. Jones et al. [57] beschreiben 2014 die Synthese und Charakterisierung eines zweifach koordinierten high-spin Mangan(0)-Komplexes, der eine Mn-Mg-Bindung enthält, nämlich $\text{L}^\dagger\text{MnMg}(\text{MesNacnac})$ **1.3-5** mit $\text{L}^\dagger = \text{N}(\text{Ar}^\dagger)(\text{SiPr}_3)$, $\text{Ar}^\dagger = \text{C}_6\text{H}_2\{\text{C}(\text{H})\text{Ph}_2\}_2$, $\text{Pr}^{i-2,6,4}$; $\text{MesNacnac} = [(\text{MesNCMe})_2\text{CH}]^-$, Mes = Mesityl). Diese Verbindung wurde als „anorganische Grignard-Verbindung“ bei der Herstellung des ersten zweifach koordinierten Mangan(I)Dimers $[\text{L}^\dagger\text{MnMnL}^*]$ **1.3-6** mit $\text{L}^* = \text{N}(\text{Ar}^*)(\text{SiMe}_3)$, $\text{Ar}^* = \text{C}_6\text{H}_2\{\text{C}(\text{H})\text{Ph}_2\}_2\text{Me}_{2,6,4}$ sowie des gemischt-valenten Bis(amido)-heterobimetallischen Komplexes $[\text{Mn}^\text{II}(\mu-\text{L}^\dagger)(\mu-\text{L}^*)\text{Cr}^0]$ **1.3-7** eingesetzt (siehe Schema 5).



Schema 5: Von Jones et al. erhaltene Homo- und Hetero-Bimetallkomplexe [57].

Der purpurrote $\text{Mn}^{\text{I}}\text{-Mn}^{\text{I}}$ -Bimetallkomplex von Jones et al. [57] (siehe Abbildung 16) ist paramagnetisch und der Mn-Mn-Abstand beträgt $2.7431(7) \text{ \AA}$. Das magnetische Moment in der Lösung (nach Evans-Methode: $3.4 \mu_{\text{B}}$ pro Mn) stimmt überein mit high-spin-Mn-Zentren im Molekül.

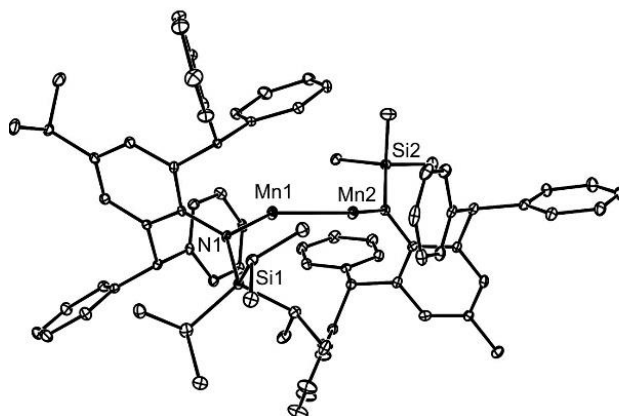


Abbildung 16: Von Jones 2014 erhaltene Mn-Mn-Bindung [57], [58].

Durch eine Vielzahl von innovativen Synthesansätzen konnten neue Komplexe mit Cd-Cd-Bindung von S. S. Mason et al. 1993 [59], Ga-Ga-Bindung 1995 [60], [61], Zn-Zn-Bindung 2004/2005-jetzt von E. Carmona, M. Pederson und P. W. Roesky [62], [63], [48], Cr-Cr-Bindung von P. P. Power 2005 [64], Mg-Mg-Bindung 2007 [65], Fe-Fe-Bindung von P. P. Power 2008 [66], Co-Co-Bindung von P. P. Power 2008 [66] und Mn-Mn-Bindung von C. Jones 2014 [57] erhalten werden.

Eine kovalente Zink-Zink-Bindung ist das Kennzeichen des ersten Dimetallocens [48]. Decamethyldizinkocen $[\text{Zn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ wurde 2004 von E. Carmona [62] und 2005 von P. Pederson [63] erhalten. Das ist ein luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Komplex mit der ungewöhnlichen formalen Oxidationsstufe +1. Der Zn-Zn-Abstand beträgt $2,305 \text{ \AA}$, der Zn- $\text{Cp}^*_{\text{zent}}$ -Abstand erreicht $2,268\text{-}2,306 \text{ \AA}$ [63]. Das $[\text{ZnCp}^*]_2$ -Molekül ist nahezu linear [62]. Die Abstände stimmen mit den theoretisch berechneten Werten sehr gut überein. Der Komplex zeigte seine katalytischen Eigenschaften in der homogenen Katalyse inter- und intramolekularer Hydroaminierungsreaktionen. Dizinkocen ist auch katalytisch aktiv in intramolekularen Cyclisierungen von sekundären Amino-Olefinen [48].

Ein Übersichtsartikel zur Vielfalt der verschiedenen Dizinkocene, darunter auch eigene Resultate, wurde von P. W. Roesky et al. 2012 [48] zusammengefasst und präsentiert (siehe Abbildung 17).

Durch die Verwendung des $\{\text{ZnZnCp}^*\}$ -Fragments als neuartigen Ein-Elektronen-Donor-Liganden konnten von *P. W. Roesky et al.* [48] neue Moleküle mit Zn-Zn-Bindungen erhalten werden. Es ist gut bekannt, dass wichtige Reaktionen in der organischen Chemie wie die *Reformatsky*-Reaktion, die *Negishi*-Kreuzkupplung, die *Simmons-Smith*-Cyclopropanierung, die Copolymerisation von Kohlendioxid und mit Epoxiden und die Hydroaminierung katalytisch oder stöchiometrisch mit der Beteiligung von Zink ablaufen. Nach dem Veröffentlichen der ersten katalytischen Anwendungen von $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$ wird in der nahen Zukunft großer Wert auf Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen gelegt und auf neue Anwendungen dieser Verbindungen in der Katalyse und in der Materialwissenschaft gewartet [48].

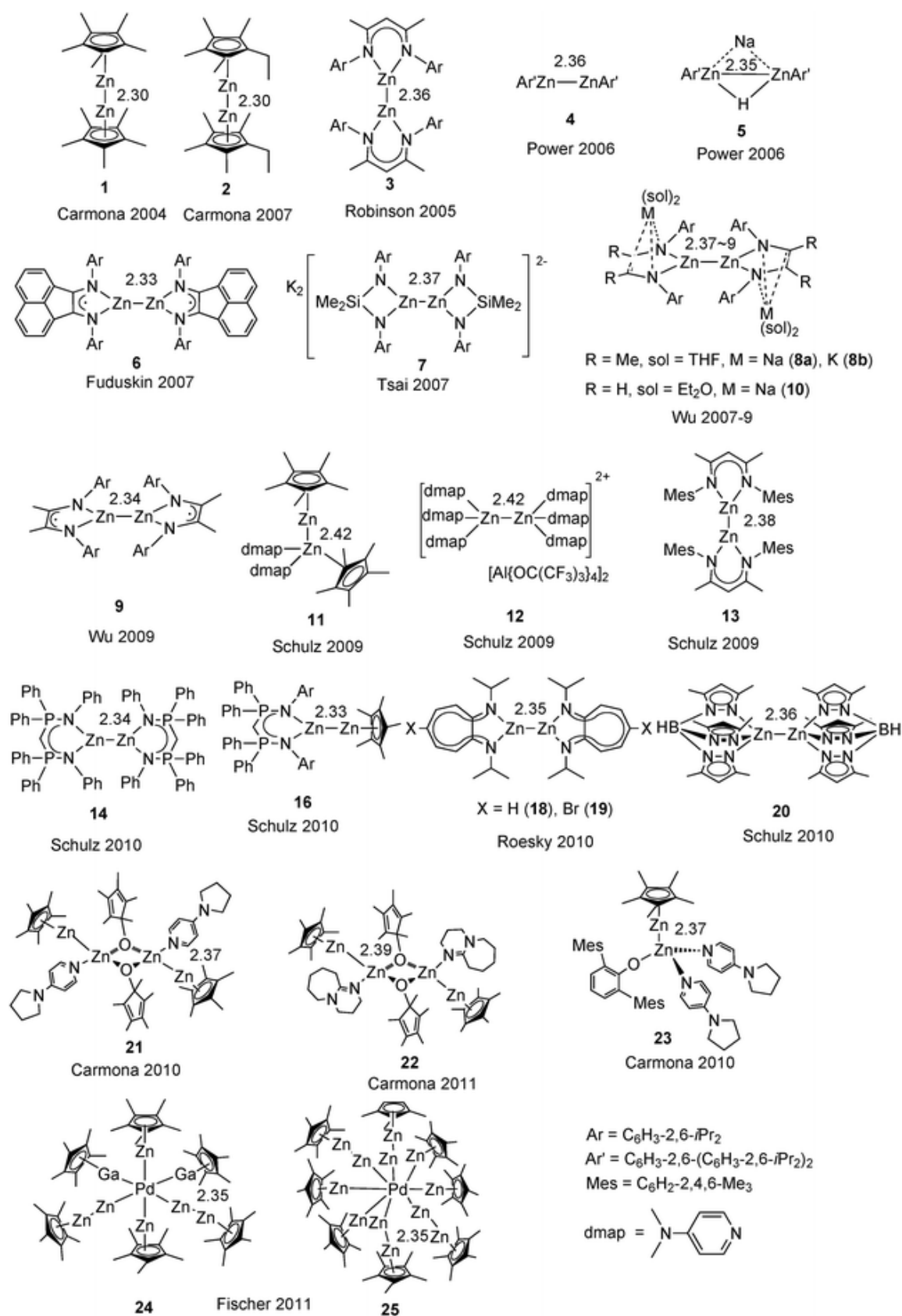
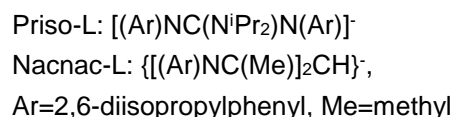


Abbildung 17: Übersicht über das Gebiet der Dizinkocene und ähnlicher Verbindungen [48], [67].

Mg-Mg-Bindungen in Form von $[\text{Mg}^{\text{I}}(\text{Priso})]_2$ bzw. $[\text{Mg}^{\text{I}}(\text{Nacnac})]_2$ [65] wurden bei der Reduktion der entsprechenden Ausgangsverbindungen mit Kalium in Toluol erhalten. Obwohl beide Verbindungen luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, sind sie thermisch stabil und zersetzen sich erst bei Temperaturen von über 170°C bzw. 300°C



L=Nacnac, gelb, 57%, Mg1-Mg2: 2.8457(8) Å

Abbildung 18: $[Mg^I(Priso)]_2$ bzw. $[Mg^I(Nacnac)]_2$ von C. Jones et al. [65].

Bei der Reduktion von $[\text{Cr}(\mu\text{-Cl})\text{Ar}']_2$ mit $\text{Ar}'=\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2$ mit einem leichten Überschuss von Kaliumgraphit wurde von *P. P. Power et. al.* [64] in 40 % Ausbeute eine dunkelrote Verbindung mit fünffacher Cr-Cr-Bindung isoliert (siehe Abbildung 19). Die Kristalle sind thermisch stabil und zersetzen sich erst bei über 200°C, sie sind an der Luft spontan entzündlich.

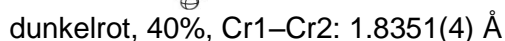


Abbildung 19: Von P. P. Power 2005 erhaltene Cr-Cr-Fünffachbindung [64], [68].

Es gibt eine schwache Wechselwirkung zwischen jedem Cr-Ion und dem Ipso-Kohlenstoff C7/C7A (Cr1-C7A: 2,2943(9) Å) eines Diisopropylphenyl-Rings der Terphenylgruppe.

Der Cr-Cr-Abstand ist extrem kurz und liegt sehr nah an dem Abstand im Cr(II)-Dimer $\text{Cr}_2\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-OMe-5-Me}\}_4$ (1.828(2) Å). Für das Zusammendrücken der Cr-Zentren ist die chelatbildende Natur des Liganden nicht verantwortlich. Bei den strukturell ähnlichen Ar'FeFeAr' - und Ar'CoCoAr' -Dimeren wurden viel längere Fe-Fe und Co-Co Abstände von entsprechend 2.5151(9) Å und 2.8033(5) Å gefunden [66]. Somit hängt dieser extrem kurze Abstand mit der Wechselwirkung der d^5 -Cr-Zentren zusammen.

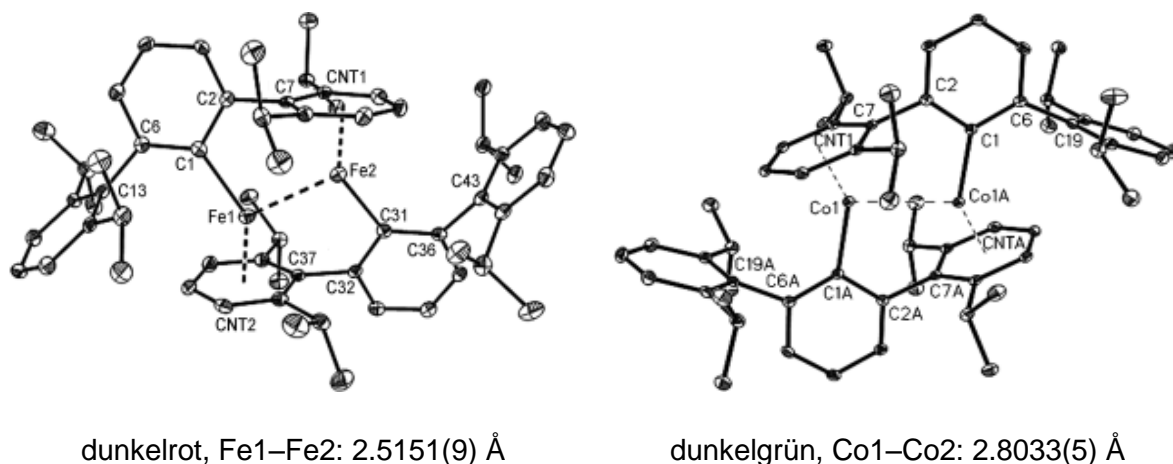
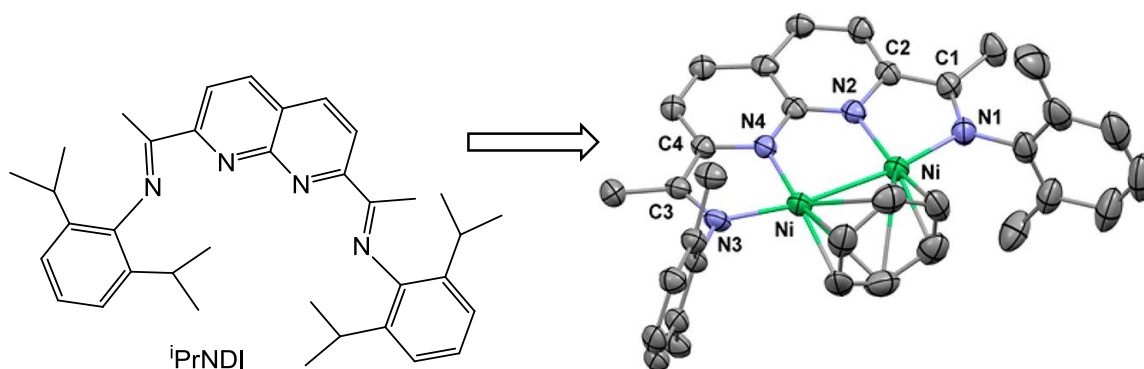


Abbildung 20: Von Power erhaltene Fe-Fe-(links) und Co-Co-(rechts) Bindung [66], [69].

Der dunkelrote $[\text{Ar'Fe}]_2$ und der dunkelgrüne $[\text{Ar'Co}]_2$ wurden in kleinen Ausbeuten durch die Reduktion von $[\{\text{Li}(\text{OEt})_2\text{Ar'FeI}_2\}_2]$ oder $[\text{Ar'Fe}(\mu\text{-Br})_2]$ bzw. $[\{\text{Li}(\text{OEt})_2\text{Ar'CoI}_2\}_2]$ oder $[\text{Ar'Co}(\mu\text{-Cl})_2]$ mit Kaliumgraphit KC_8 in Tetrahydrofuran erhalten [66]. Der Komplex $[\text{Ar'Fe}]_2$ ist diamagnetisch. Diese Tatsache lässt vermuten, dass eine Fe-Fe-Einfachbindung oder aber alternativ eine Dreifachbindung vorliegen kann. Jedoch steht der Fe-Fe-Abstand mit einer Einfachbindung im Einklang. Laut der magnetischen Messung für den $[\text{Ar'Co}]_2$ sind die beiden Co^{I} , d^8 -Zentren entweder sehr stark antiferromagnetisch gekoppelt oder weisen jeweils eine diamagnetische low-spin- d^8 -Konfiguration auf. Der lange Co-Co-Abstand widerspricht dem Vorliegen einer Doppelbindung.

Die häufigste Oxidationsstufe für die Elemente der 10. Gruppe ist zwei mit der sehr stabilen d^8 -Elektronenkonfiguration. Bis heute wurden keine authentischen, einfach gebundenen Dinickel(III)-Komplexe als Feststoff isoliert [49].

Von C. Uyeda et al. [70] wurde 2014 der zweikernige, diamagnetische, dunkelbraune $[(^i\text{-PrNDI})\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$ -Komplex **1.3-8** beschrieben, der aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit dem redoxaktiven Naphthyridindiimin-(NDI)-Chelatliganden bei RT erhalten und aus Pentan isoliert wurde (siehe Abbildung 21). Der Ni1-Ni2-Abstand beträgt 2,496(1) Å. DFT-Rechnungen bestätigen das Vorliegen eines Ni(I)-Ni(I)-Komplexes.

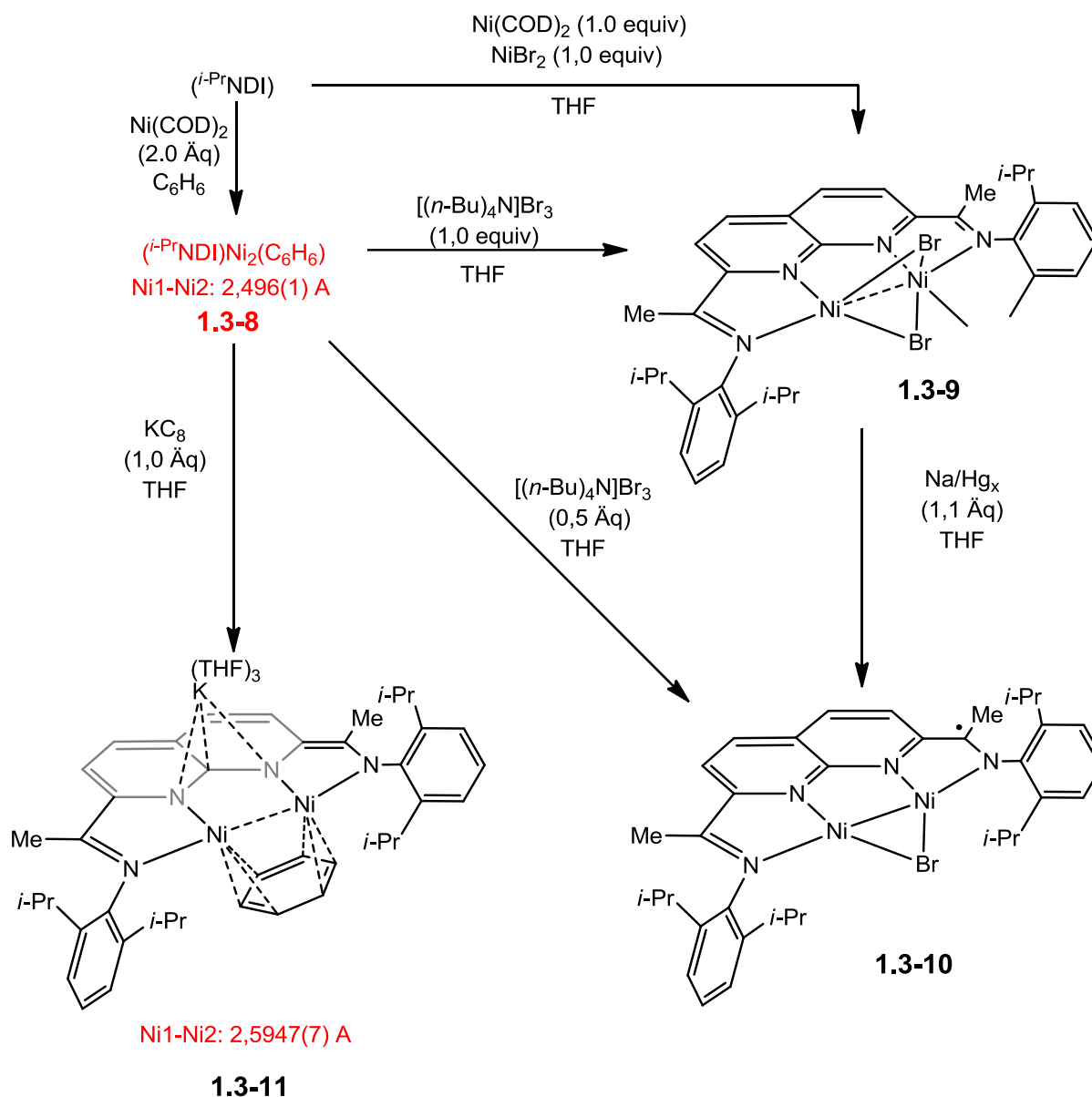
**1.3-8**

92%, dunkelbraun

Ni1...Ni2 2,496(1) Å, diamagnetisch

Abbildung 21: (*i*-PrNDI)Ni₂(C₆H₆)-Komplex **1.3-8** von C. Uyeda et al. [70], [71].

Die Reaktivität des Ni(I)-Ni(I)-Komplexes wurde auch weiter untersucht (siehe Schema 6).



Schema 6: Adaptiertes Schema von Uyeda et al. 2014 [70] zeigt den $[(i\text{-PrNDI})\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$ -Komplex **1.3-8** und seine Reaktivität.

$[(i\text{-PrNDI})\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$ -Komplexe (siehe Schema 6) haben ihre katalytische Aktivität bei der Hydrosilylierung von Alkenen, Dienen, Alkinen, Aldehyden, Ketonen, Enonen und Amiden gezeigt. Die entsprechenden Produkte wurden in hohen Ausbeuten erhalten. In Vergleichsstudien von Alkin-Hydrosilylierungen erwies sich der $[(i\text{-PrNDI})\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$ -Katalysator als deutlich aktiver als sein einkerniges Analogon für arylsubstituierte Substrate. Insgesamt demonstrierten diese Ergebnisse den ersten Nachweis, dass redoxaktive Liganden in den prototypischen metallorganischen Reaktionen an einer intakten Metall-Metall-Bindung katalysefähig sind. [72]

Metall-Metall-Bindungen zwischen zwei verschiedenen Metallzentren wurden bis jetzt wenig untersucht und werden somit kaum verstanden. Die Synthese von den Heterobimetallkomplexen hat viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Somit ist es möglich, eine Strategie für das Begünstigen der Mehrelektronen-Redoxaktivität und die Erleichterung der σ -Bindungsaktivierung über Metall-Metall-kooperative Wechselwirkung zu entwickeln. Die beiden Metallzentren in solchen Systemen wurden sowohl durch die Wahl von zwei Metallen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. früh/spät Heterobimetall-Kombinationen) als auch bei der Komplexbildung differenziert. Verschiedene koordinative Umgebungen dieser Komplexe verleihen ihnen unterschiedliche Eigenschaften auf zwei ansonsten ähnlichen Metallzentren. Durch die Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen der 3d-Reihe, die Variation der Metall-Metall-Kombinationen, die Redox-Zustände und die Ligandenumgebung könnte ein besseres Verständnis der Heterobimetallkomplexe erreicht werden [53]. Auf dem Weg zu diesem Ziel sollen die Homobimetallkomplexe der 3d-Reihe isoliert, erforscht und verstanden werden. Dadurch werden neue Aussichten in der Clusterchemie eröffnet. Mittlerweile konnten Ti-Ti-, Cr-Cr-, Mn-Mn-, Fe-Fe-, Co-Co- und Zn-Zn-Bindungen experimentell gewonnen werden. Die Ni-Ni-Bindung wurde bisher kaum experimentell untersucht und stellt eine Herausforderung dar.

Bisher sind keine experimentell gewonnenen Dinickel(I)-Komplexe ohne verbrückende Liganden bekannt. Die theoretischen Überlegungen für solche Dinickelocene sind im Kapitel 3.4.2.7 zu finden.

Das geheimnisvolle Element Nickel - wie viele Erkenntnisse wurden schon darüber gewonnen und wie viele Geheimnisse behält es noch für sich?

2 Motivation und Fragestellung

H. F. Schäfer *et al.* [73] führten 2004 theoretische Rechnungen für das Dinickelocen $[\text{CpNi}]_2$ durch. Die Rechnungen ergaben einen stabilen im Vergleich zu dem Nickelocen Cp_2Ni diamagnetischen Komplex mit 18 Valenzelektronen pro Nickelatom und einer Ni-Ni-Dreifachbindung. Abbildung 22 zeigt von ihm berechnete $[\text{CpNi}]_2$ mit der koaxialen (links) und perpendicularen (rechts) Struktur.

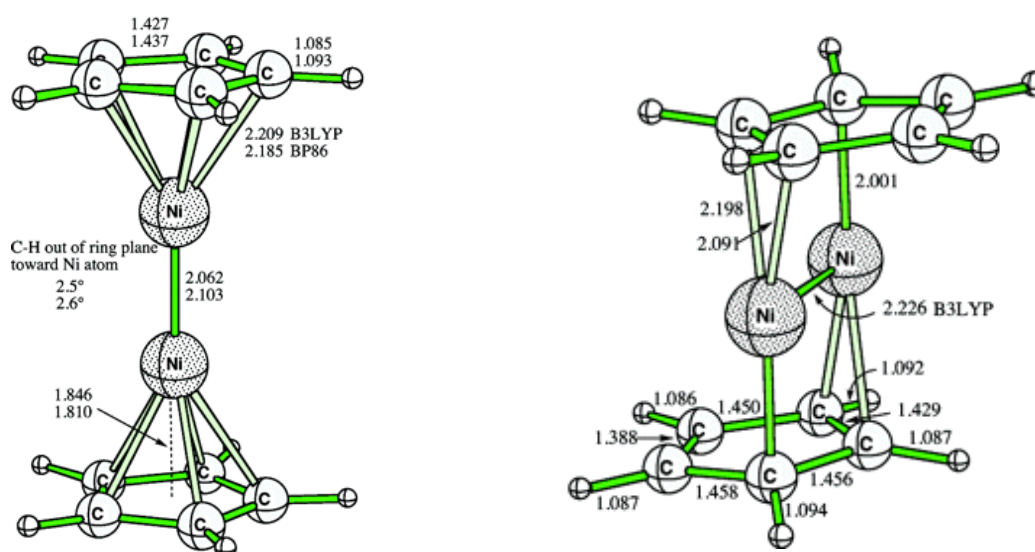


Abbildung 22: Von Schäfer berechnete $[\text{CpNi}]_2$ mit der koaxialen (links) und perpendicularen (rechts) Struktur, [73], [74].

Seine Rechnungen ergaben Ni-Ni- bzw. Ni-Cp_{zent}-Abstände von 2,062 Å bzw. 2,209 Å nach BLYP3-Funktionale und 2,103 Å bzw. 2,185 Å nach BP86-Funktionale für die koaxiale Struktur. Bei der perpendicularen Struktur nach der BLYP3-Funktionale sollen Ni-Ni- bzw. Ni-Cp_{zent}-Abstände 2,226 Å bzw. 2,001 Å betragen. Die perpendikuläre Struktur würde aber 52 kcal/mol unter der koaxialen Struktur liegen.

Im Jahr 2003 wurden von F. Zimmer [33] erste Versuche unternommen, Dinickelocen durch Reduktion von Alkylcyclopentadienylnickel(II)bromid mit Kobaltocen, elementarem Kalium, Na_3P_7 oder Na_3Sb_7 zu erhalten. Für die Reduktion war Na_3Sb_7 am besten geeignet. F. Zimmer hielt das gewünschte Produkt für diamagnetisch und gewann es nur in einem Gemisch. Dem Produkt wurden anscheinend ^1H -NMR-Signale von HCp''' zugeordnet, welches sich neben dem Dinickelocen im Reaktionsgemisch befand. Er konnte das Produkt nicht isolieren, jedoch wurden mit dem Reaktionsgemisch erfolgreich Folgereaktionen durchgeführt und die daraus resultierenden Folgeprodukte konnten charakterisiert werden. Vor allem $[(\text{Cp}''' \text{Ni})(\mu\text{-H})]_2$ wur-

de von *F. Zimmer* [33] gewonnen, welches einen Anhaltspunkt für die weitere Forschung darstellte.

Einen erneuten Versuch, das $[\text{CpNi}]_2$ -Molekül theoretisch näher zu betrachten, unternahmen *L. Meng et al.* [75] 2013. Von ihm wurden M-M-Bindungen in der Hauptgruppenmetall-Hauptgruppenmetall-Bindung mit Übergangsmetall-Übergangsmetall-Bindungen am Beispiel der Dimetallocene von Be, Mg, Ca, Ni, Cu, Zn untersucht und verglichen. Seiner Meinung nach sind die Übergangsmetall-Übergangsmetallbindungen stärker delokalisiert als Hauptgruppenmetall-Hauptgruppenmetall-Bindungen. Die Hauptgruppenmetall-Hauptgruppenmetall-Bindungen zeigen kovalente Eigenschaften, während Übergangsmetall-Übergangsmetall-Bindungen "closed shell" ionische Eigenschaften haben. Die Metall-Ligand-Bindungen sind vor allem ionisch. Es gibt sowohl σ - als auch π -Charakteristik in den Metall-Ligand-Wechselwirkungen, jedoch überwiegt die π -Wechselwirkung. Alle von *L. Meng* untersuchten Dimetallocene müssen D_{5h} Symmetrie besitzen, wobei die Mittelpunkte der beiden $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Gruppen und beiden Metallatome colinear sein sollen. Die Abstände zwischen den Metallatomen und Cp_{zent} sollen in folgender Reihenfolge zunehmen: $\text{Ni} < \text{Cu} < \text{Zn}$, mit der gleichen Tendenz wie $\text{Be} < \text{Mg} < \text{Ca}$. Seine Rechnungen für das $[\text{CpNi}]_2$ -Molekül ergaben für den Ni-Ni-Abstand 2,0638 Å. Der Ni- Cp_{zent} -Abstand sollte im Bereich von 1,8435 Å liegen.

Da die Verbindungen dieser Art ohne zusätzliche Liganden bis zu dieser Arbeit noch nicht experimentell isoliert wurden, stellt dieses Gebiet eine Herausforderung dar.

Um eine möglichst glatte Reduktion von $[(\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]_2$ zu erreichen, sollen verschiedene Reduktionsmittel wie beispielsweise NaHg_x, Na₃Sb₇, elementares Kalium, Magnesium, Zink und Aluminium ausprobiert werden. Der Einfluss dieser Reduktionsmittel und verschiedenen Lösungsmittel auf den Reaktionsverlauf soll untersucht werden. Das gewünschte Dinickelocen soll isoliert und charakterisiert werden. Sein elektronischer Zustand soll nach Möglichkeit von Kooperationspartnern untersucht werden. Diese Kooperationspartner müssen teilweise außerhalb der Technischen Universität Kaiserslautern gefunden werden. Um Metall-Metall-Bindung zu beschreiben, sollen diese Erkenntnisse mithilfe der theoretischen Berechnungen von der Fachrichtung Theoretische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern unter der Leitung von Professor van Wüllen unterstützt werden.

Unter anderen stellen die Alkylcyclopentadienyl-Nickelkomplexe mit redoxaktiven Liganden auch ein interessantes Forschungsgebiet dar, weil solche Komplexe interessante strukturelle und magnetische Eigenschaften besitzen können. Es soll eine geeignete Ausgangsverbindung gefunden werden, die fähig wäre, als Base zu fungieren und durch Protoneneliminierung Alkylcyclopentadienyl-Nickelkomplexe mit redoxaktiven Liganden zu liefern. Dabei sollen 2,2'-Bis-2-imidazolinat, Benzimidazol-2-carboxylat als redoxaktive

Liganden getestet werden. Auch die Naturfarbstoffe Indigo (2,2'-Bis(2,3-dihydro-3-oxoindolyliden), Chinizarin (1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinon) und Henna (2-Hydroxy-1,4-naphthochinon) sollen als Liganden ausprobiert werden. In gleicher Weise soll ein dreikerniger Nickelkomplex mit dem klassischen [Nickel(II){bis(diacetyldioximato)}]-Komplex als Brückenligand hergestellt werden. Seine magnetischen Eigenschaften sollen untersucht werden.

3 Eigene Ergebnisse

3.1 Reduktion von Tetraisopropylcyclopentadienylnickel(II)bromid

Bei der Reduktion von $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** mit elementarem Kalium in Pentan in einer Schutzatmosphäre aus Argon wurde die Zersetzung der Ausgangsverbindung beobachtet.

Versuche zur Reduktion von $[(\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2** mit Natriumamalgam waren nicht erfolgreich. Elementaranalysen, NMR- und ESI-MS-Untersuchungen sowie Kristallstrukturanalysen der Reaktionsprodukte belegten stets lediglich die Rückgewinnung der nicht umgesetzten Ausgangsverbindung (siehe Kapitel 3.4.1).

Die reduzierende Wirkung von Na_3Sb_7 (siehe Kapitel 3.1.1) und NaH (siehe Kapitel 3.1.5) auf $[(\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2** wurde in Pentan und in THF getestet.

Nach wiederholter Durchführung der Reaktion mit Na_3Sb_7 wurde beobachtet, dass die Reduktion von $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 eine komplexe Reaktion ist, die über mehrere Zwischenstufen verläuft (siehe Kapitel 3.1.2 und 3.1.3).

Anhand von vielen Reduktionsversuchen wurde durch ESI-MS- und RSA-Untersuchungen festgestellt, dass bei der Reaktion mit Na_3Sb_7 kein Antimon in das $[\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni}]_2$ -Molekül **3** eingebaut wurde.

Um den Reaktionsablauf bei der Reduktion von $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** zu untersuchen, wurden in verschiedenen Zeitintervallen Proben entnommen. Das jeweilige Substanzgemisch wurde isoliert und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

Schließlich wurde für jedes Reduktionsverfahren ein grobes Diagramm erstellt, das eine Abhängigkeit der relativen Produktkonzentration von der Reaktionszeit zeigt und einen groben Überblick über den Verlauf der Reaktion ermöglicht.

3.1.1 Charakterisierung von $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** und $[(\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2**

Das Dibromid $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** wurde zum ersten Mal im Jahr 1995 von *M. Schär* [34] in 40-50 % Ausbeute erhalten und sowohl röntgenographisch als auch spektroskopisch im Bereich bis 50 ppm charakterisiert. Im Jahr 2000 hat *D. Saurenz* [32] weitere Reaktivität von **11** untersucht. *F. Zimmer* isolierte 2003 $[(\text{Cp}^{\text{---}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2** und detektierte das Signal für die Ringprotonen bei -303,42 ppm. Weitere spektroskopische Untersuchungen an den Komplexen **2** und **11** und eine Untersuchung der magnetischen Eigenschaften folgten.

3.1.1.1 Magnetische Eigenschaften

Laut Erkenntnissen von S. Demeshko und F. Meyer [76] im Jahr 2014 besitzen die paramagnetischen zweikernigen Alkylcyclopentadienylnickel(II)-Komplexe **2** und **11** trotz ihrer 18 Valenzelektronen zwei ungepaarte Elektronen pro Metallatom. Eine Messung der magnetischen Suszeptibilität des festen $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ -Komplexes **11** am SQUID-Magnetometer ergab ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff.}}=4,04 \mu_{\text{B}}$ bei RT und bestätigte die Anwesenheit zweier ungepaarter Elektronen an den d^8 -Nickel(II)-Zentralatomen.

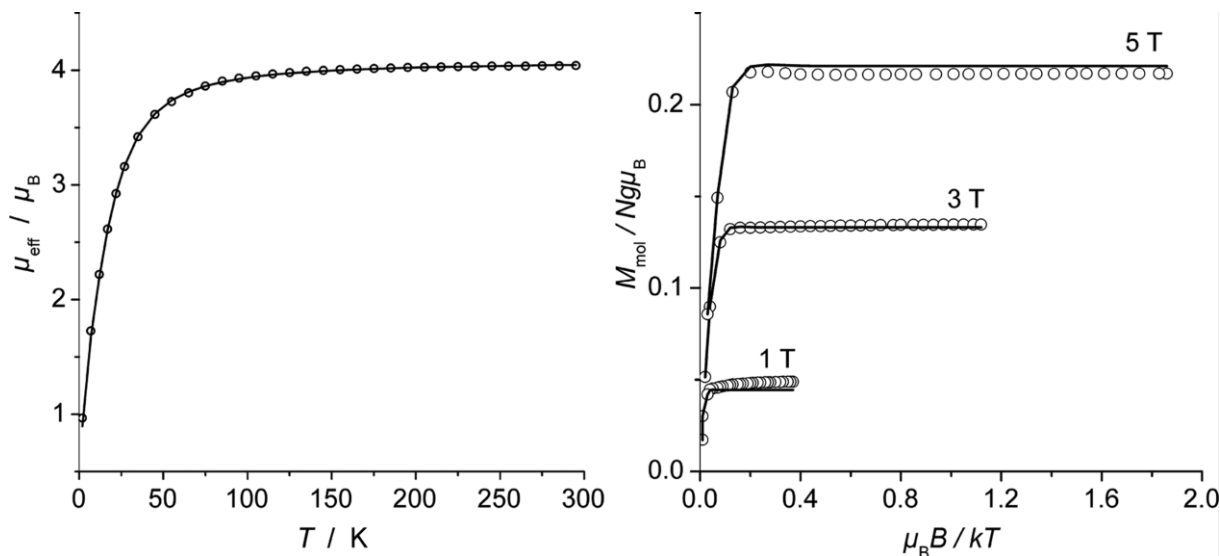


Abbildung 23: Temperatur- und Feldabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität μ_{eff} von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11**. Die durchgezogenen Linien stellen die berechneten Kurvenanpassungen dar [76].

Der Wert liegt sehr nah an dem erwarteten Spin-only-Wert für zwei $S = 1$ Zentren ($\mu_{\text{s.o.}} = 4,00 \mu_{\text{B}}$ für $g=2,00$). Während die antiferromagnetische Kopplung der beiden verbrückten Bromide schwach ist ($J = -2.4 \text{ cm}^{-1}$), ist die Nullfeldaufspaltung relativ groß ($D = +48,2 \text{ cm}^{-1}$). Die Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit denen, die von den Suszeptibilitätsdaten abgeleitet wurden.

3.1.1.2 NMR-Untersuchung

F. Köhler [76] hat NMR-Spektren von Komplexen **2** und **11** ausführlich untersucht und weist auf breite und stark verschobene Signale hin. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale decken die Bereiche von 550 ppm bis zu mehr als 2200 ppm, während die Halbwertsbreite von 130 Hz bis ca. 3600 Hz beträgt. Die Signale können durch ihre großen Verschiebungen, Signalbreiten und durch ihre Signalbereiche identifiziert werden. Die vollständigen Daten sind in Tabelle 2 angegeben.

Wie oben erwähnt wurde, besitzen die Alkylcyclopentadienylnickel(II)-Komplexe **2** und **11** je zwei ungepaarte Elektronen pro Metallatom. Daraus folgt, dass die direkte Delokalisierungsübertragung des positiven Spins vom Metall in das π -Orbital der Cp-Liganden erfolgt, so dass ^{13}C -NMR-Signale des Cp-Ringes stark und zu hohen Frequenzen verschoben sind: ($826 < \delta_{\text{T}}^{\text{exptl}} < 1265$ (siehe Tabelle 2), wobei $\delta_{\text{T}}^{\text{exptl}}$ eine Verschiebung des experimentellen Signals ist). Die Aufspaltung dieser Signale wird durch das Substitutionsmuster über ihre Auswirkung auf die Spinverteilung bestimmt. Es stellte sich heraus, dass die Signalfolge des trialkylierten Cp-Derivates $\delta_{\text{T}}^{\text{con}}(\text{C1}) > \delta_{\text{T}}^{\text{con}}(\text{C3/4}) > \delta_{\text{T}}^{\text{con}}(\text{C2/5})$ ist, während sich diese Reihenfolge beim Tetraisopropylcyclopentadienyl-System umkehrt: $\delta_{\text{T}}^{\text{con}}(\text{C1}) < \delta_{\text{T}}^{\text{con}}(\text{C3/4}) < \delta_{\text{T}}^{\text{con}}(\text{C2/5})$. $\delta_{\text{T}}^{\text{con}}$ ist eine Kontaktverschiebung.

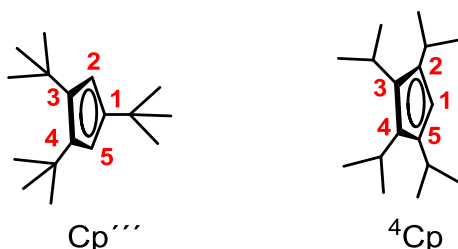


Abbildung 24: Die einzelne Alkylgruppe sitzt beim Cp''' -Liganden (links) an C1, während im ^4Cp -Liganden (rechts) ein Ring-H-Atom an C1 gebunden ist.

Die Signale der α -, β - und γ -Kerne, die vom Cp-Ring durch eine, zwei oder drei Bindungen getrennt sind, liegen ebenfalls mehr oder weniger stark verschoben, da die Spindichte weiterhin auf die Substituenten delokalisiert ist. Die Bindung zwischen Ring-Kohlenstoffen und dem α -Kern polarisiert, so dass die Signalverschiebung der α -Protonen und α -Kohlenstoffatome negativ ist. Ihre Signalsequenzen sind durch das Spinmuster des Cp-Ringes bestimmt.

Die Methylgruppen von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu \text{ Br})]_2$ -Komplex **11** sind diastereotop. Daher werden zwei Signale für β -Kohlenstoff und γ -Protonen dieser Methylgruppen gefunden. Diastereotopie ist darauf zurückzuführen, dass die prochiralen Isopropylsubstituenten an Ring-C-Atome mit je vier verschiedenen Substituenten (also Chiralitätszentren) gebunden sind: Außer an drei unterschiedliche Kohlenstoff-Nachbarn sind die Ring-C-Atome an das Nickel-Zentralatom gebunden. Der Spintransfer über die α -Kohlenstoffatome erzeugt einen positiven Spin am β -Kern und hängt vom Torsionswinkel zwischen dem spintragenden $2p_z$ -Orbital des Ringkohlenstoffatoms und der α - β -Bindung ab.

Da die Spindelokalisierung innerhalb der isopropylsubstituierten $[\text{CpNi}]^+$ -Fragmente vom Torsionswinkel Θ abhängt, wird die Orientierung von verschiedenen ^iPr -Substituenten relativ zum Cyclopentadienyl-Ring bestimmt. Das Verfahren basiert auf hyperkonjugativer Übertragung

der Spindichte ρ auf einen Kern $N\beta$, der von diesem Cp-Kohlenstoff durch zwei Bindungen getrennt ist. Diese direkte Spindelokalisation ist auch winkelabhängig. Im vorliegenden Fall wird die Spindichte vom $2p_z$ -Orbital einiger substituierter Cp-Kohlenstoffatome $\rho(C)$ zu den entsprechenden $C\beta$ - und $H\beta$ -Atomen übertragen. Dies wird in Abbildung 25 gezeigt.

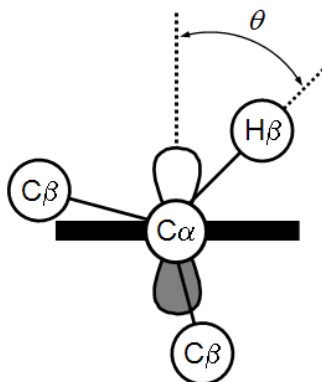


Abbildung 25: Torsionswinkel eines *i*Pr-substituierten Cp-Liganden.

θ bezeichnet den Torsionswinkel zwischen der Achse des spintragenden p_z -Orbitals des Ring-C-Atoms und der betrachteten C-H-Bindung. Eine Seitenansicht entlang der Bindung $C\alpha$ -C1 zeigt im Hintergrund die Cp-Ebene (schwarzer Balken) und das spintragende p -Orbital am substituierten Kohlenstoff C1 des Triisopropylcyclopentadienyl-Liganden. (Anmerkung: Beim ^4Cp sitzt an C1 ein H-Atom)

Die Spindichte wird durch die jeweilige Kontaktverschiebung bei RT untersucht und durch die Anwendung der Gleichung (1) für die Protonen entwickelt. Sie ist auch gut anwendbar für andere Kerne N:

$$\delta_{\text{T}}^{\text{con}}(N\beta) = [\delta_0(N\beta) + B(N\beta) \langle \cos^2 \Theta \rangle] \rho(C) \quad (1)$$

Der zweite Term der Gleichung (1) demonstriert ganz deutlich, dass die Hyperkonjugation winkelabhängig ist, und von der Orientierung der Substituenten abhängt. Dabei ist die Kontaktverschiebung $\delta_{\text{T}}^{\text{con}}(N\beta)$ jedes β -Kerns ein Maß für den Erwartungswert $\langle \cos^2 \Theta \rangle$ des Torsionswinkels Θ und der Spindichte $\rho(C)$.

Tabelle 1 nennt die durchschnittlichen Torsionswinkel θ bezogen auf die Kerne β von 2 und 11 und die entsprechende Kontaktverschiebung bei 298K.

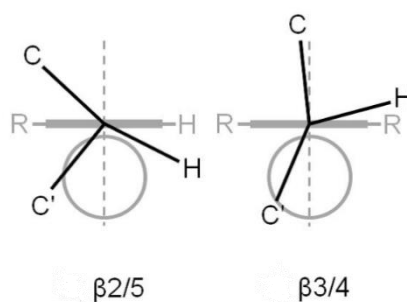
Tabelle 1: Durchschnittliche Torsionswinkel θ bezogen auf Kerne β von 2 und 11.

[Cp ^{'''} Ni(μ -Br)] ₂ 2			[⁴ CpNi(μ -Br)] ₂ 11		
Kern	$\delta_{298\text{Con}}(\text{N}\beta)$	$\Theta / ^\circ$	Kern	$\delta_{298\text{Con}}(\text{N}\beta)$	$\Theta / ^\circ$
			H β 2/5	110,9	63
			H β 3/4	33,7	75
C β 1	760,2	42			
			C β 2/5	1244	18
			C β' 2/5	829	39
C β 3/4	669,8	40	C β 3/4	637	45
			C β' 3/4	1073	23

Der Torsionswinkel spielt auch eine Rolle bei der Stabilitäts- und Reaktivitätsabschätzung der Komplexe. *H. Bauer* [77], [78] passte das Tolmanmodell [79] des Torsionswinkels bei Phosphanliganden für die sterisch anspruchsvollen Cp-Liganden an und diskutierte in seiner Arbeit dessen Rolle am Beispiel der verschiedenen Cp-Zirkonium-Komplexe.

Die Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ eines NMR-Signals einer paramagnetischen Verbindung wird in der Regel durch die Relaxationszeit bestimmt. Je näher ein Kern N zu dem paramagnetischen Übergangsmetall M ist, desto breiter werden seine Signale. Dieser Effekt ist enorm, weil es einen Zusammenhang $\Delta\nu_{1/2} \propto r^{-6}$ gibt, wobei r ein M-N-Abstand ist. Es ermöglicht die Unterscheidung der β - und γ - Kerne der diastereotopen Methylgruppen der Verbindung [⁴CpNi(μ -Br)]₂-Komplex 11.

Tabelle 2 zeigt, dass die Halbwertsbreite einer Hälfte der jeweiligen β - und γ -Signale breiter ist als die der anderen Hälfte. Das ist übereinstimmend mit der Tatsache, dass eine der diastereotopen Methylgruppe des ⁱPr-Restes näher zum Metall stehen muss als die andere. Die Signalzuordnung ist somit eindeutig. Die Signalkpaare der diastereotopen Gruppen können auf zwei Arten angeordnet werden (siehe Abbildung 26).

Abbildung 26: NMR - abgeleitete Orientierung der ⁱPr-Gruppen von 11.

Die Zuordnung der γ -Signale basiert auch auf Halbwertsbreiten und folgt der Verschiebungssequenz der β -Signale. Die Signale der γ -Protonen bestätigen das Vorhandensein der diastereotopen Methylgruppen von **11**. Alle Signalverschiebungen sind positiv, was mit Spin-Transfer-Konjugation der 2. Ordnung übereinstimmt. Die gesamte Signalverschiebung ist klein, da der Torsionswinkel bei frei rotierenden Isopropylgruppen 45° beträgt.

Tabelle 2: ^1H und ^{13}C -NMR von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ **2** und $[\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ -Komplex **11** [76]. δ^{ref} ist die Verschiebung der diamagnetischen Referenzverbindung, $\delta_{\text{T}}^{\text{exptl}}$ ist die Verschiebung des experimentellen Signals, $\delta_{298}^{\text{con}}$ ist die Kontaktverschiebung bei 298 K. ^a ^1H und ^{13}C NMR-Spektrum bei 305 und 375 K. ^b ^1H -NMR: $(1,3,4\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)_2\text{Fe}$ [80]. ^{13}C -NMR: Daten nicht verfügbar. Referenzverschiebungen von $[(1,3,4\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_5\text{H}_2)_2\text{Fe}]$ [81]. ^cReferenzverschiebung von $[(\text{EtMe}_4\text{C}_5)_2\text{Ni}]$. ^dVerschiebung der Signale, die nicht unterscheidbar waren. ^eVerschiebung der Signale, die nicht unterscheidbar waren. ^f ^1H -NMR-Spektrum bei 335 K. ^gVerschiebung der Signale, die nicht unterscheidbar waren. ^hVerschiebung der Signale, die nicht unterscheidbar waren. ⁱVorläufige Zuordnung analog zu den entsprechenden ^1H -NMR-Signale.

$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ 2					$[\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ 11				
Kern, Position	$\delta_{\text{T}}^{\text{exptl a}}$	$\Delta v_{1/2}^{\text{a}}$	$\delta^{\text{ref b}}$	$\delta_{298}^{\text{con}}$	Kern, Position	$\delta_{\text{T}}^{\text{exptl a,f}}$	$\Delta v_{1/2}^{\text{a,f}}$	$\delta^{\text{ref c}}$	$\delta_{298}^{\text{con}}$
					H1	-257,0	450	3,84	-293,2
H α 2/5	-299,3	560	4,20	-310,6					
					H β 2/5	101,5	1180	2,83 ^g	110,9
					H β 3/4	32,8	220	2,83 ^g	33,7
H γ 1	25,8	150	1,34	25,0					
					H γ 2/5	29,4	160	1,53	31,3
					H γ' 2/5	16,4	170	1,31	17,0
H γ 3/4	19,4	130	1,32	18,5	H γ 3/4	12,9	160	1,05	13,3
					H γ' 3/4	22,8	170	1,38	24,1
C1	1255	2710	63,3	1500	C1	826	1650	59,4	965
C2/5	923	2220	92,4 ^d	1045	C2/5	1102	2890	91,0 ^h	1272
C3/4	1096	2460	92,4 ^d	1263	C3/4	1020	3570	91,0 ^h	1169
C α 1	-458,8	380	26,8	-611,1					
					C α 2/5	-446,0	420	26,1	-594,1
C α 3/4	-451,3	330	26,8	-601,6	C α 3/4	-452,9	380	26,1	-602,8
C β 1	628,0	470	23,9 ^e	760,2					
					C β 2/5	1015,8	690	27,1 ⁱ	1244
					C β' 2/5	683,1	800	24,1 ⁱ	829
C β 3/4	556,2	470	23,9 ^e	669,8	C β 3/4	531,0	520	24,8 ⁱ	637
					C β' 3/4	875,3	850	22,3 ⁱ	1073

Die Tabelle 2 zeigt die Zuordnung der NMR-Signale von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11**.

F. Köhler et al. [76] hatten auch das temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen, um die Rotation der Substituenten bei niedriger Temperatur zu verhindern. Dies gelang jedoch im untersuchten Temperaturbereich bis 178 K nicht, was aus der unveränderten Anzahl der Signale abzuleiten war. Wenn die Lösung von **11** in Toluol- d_8 abgekühlt wird, erfährt das ^1H -NMR-Spektrum drastische Veränderungen (siehe Abbildung 27).

Zusätzlich zu den erwarteten Verschiebungen zu hohen Frequenzen verbreitern sich die Signale bis das erste Signal ($\text{H}_{\gamma 2/5}$) bei ca. 260 K verschwindet. Wenn die Temperatur weiter abgesenkt wird, erscheinen neue Signale, die bei 188 K am besten aufgelöst sind. Die unterschiedlichen Signalbereiche von mehr als 20 Signalen deuten darauf hin, dass Signalsets von der unterschiedlichen Konformeren mit gekoppelten ^iPr -Gruppen eingefroren sind.

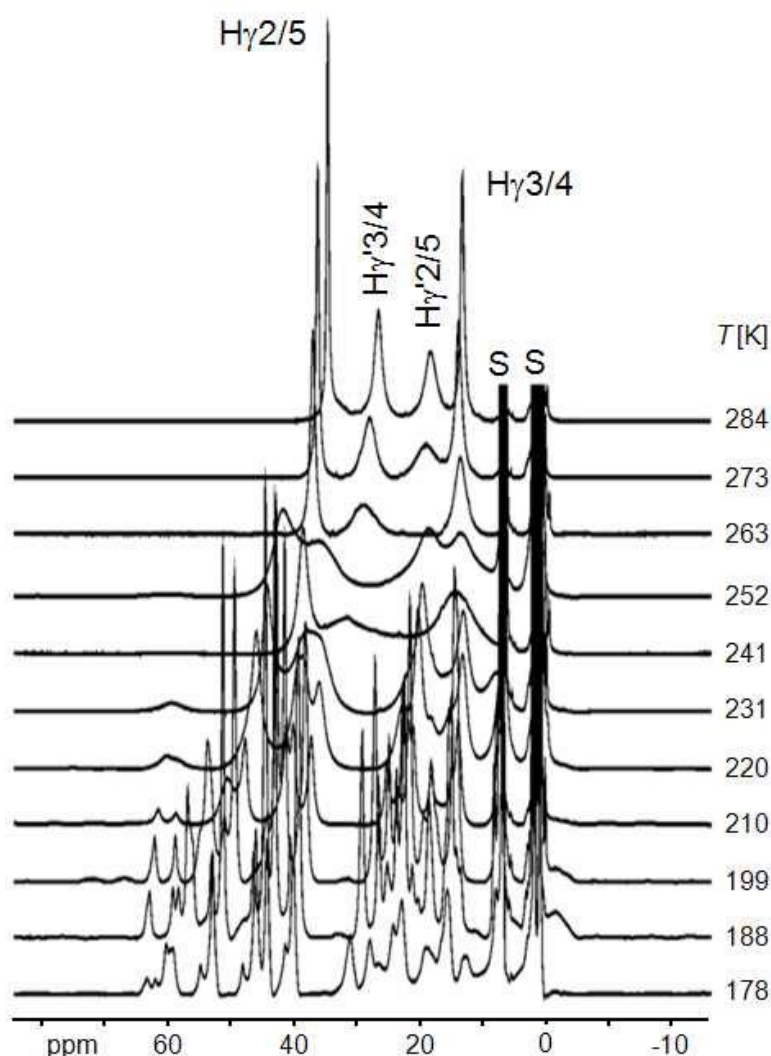
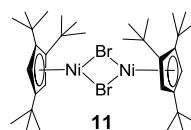


Abbildung 27: Ausgewählte temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von **11** in Toluol - d_8 , γ -Proton-Bereich. Bei 284 K fallen die Signale $\text{H}_{\beta 2/5}$ und $\text{H}_{\gamma 2/5}$ zusammen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die ^1H -NMR-Spektren von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** bei 200 MHz (siehe Tabelle 3), sowie bei 400 MHz und 600 MHz mit Bruker-Spektrometern bei 298 K aufgenommen.

Tabelle 3: Zuordnung der NMR-Signale von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11**.

Verschiebung, ppm	Halbwertsbreite, Hz	Zuordnung
33,5	51	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
26,0	106	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
18,3	134	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
13,7	67	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
-293,2	368	s, 1H, Cp-Ring-H



Dabei wurden fünf stark verbreiterte Signale beobachtet (siehe Abbildung 28). Die Signale von $\text{H}\beta_{2/5}$ und $\text{H}\gamma_{2/5}$ konnten nicht detektiert werden.

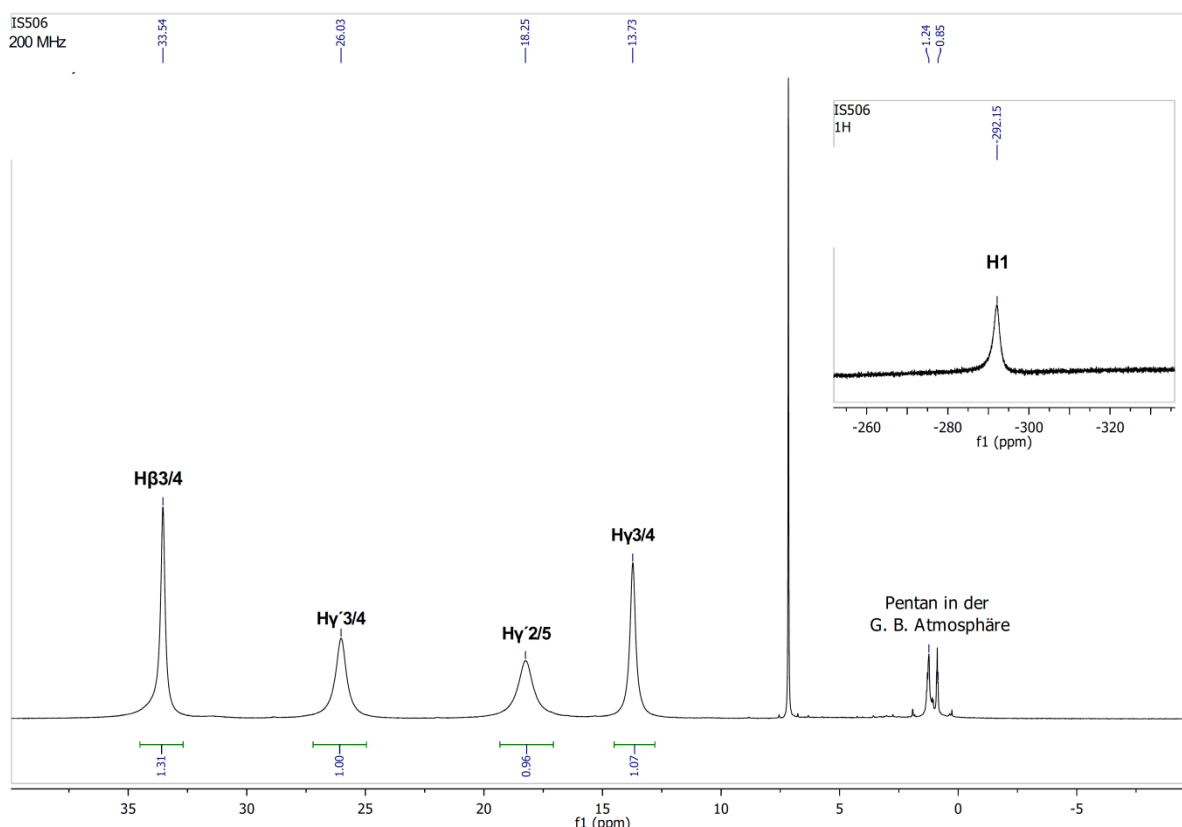


Abbildung 28: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11**.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]_2$ **2** wurde von *F. Zimmer* [33] bei 200 MHz sowie bei 400 MHz bei 298K aufgenommen, dabei wurden drei stark verbreiterte Signale detektiert. Das ^1H -NMR-Spektrum wird in Kapitel 3.4.1.1 diskutiert.

3.1.1.3 IR-Spektrum von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11**

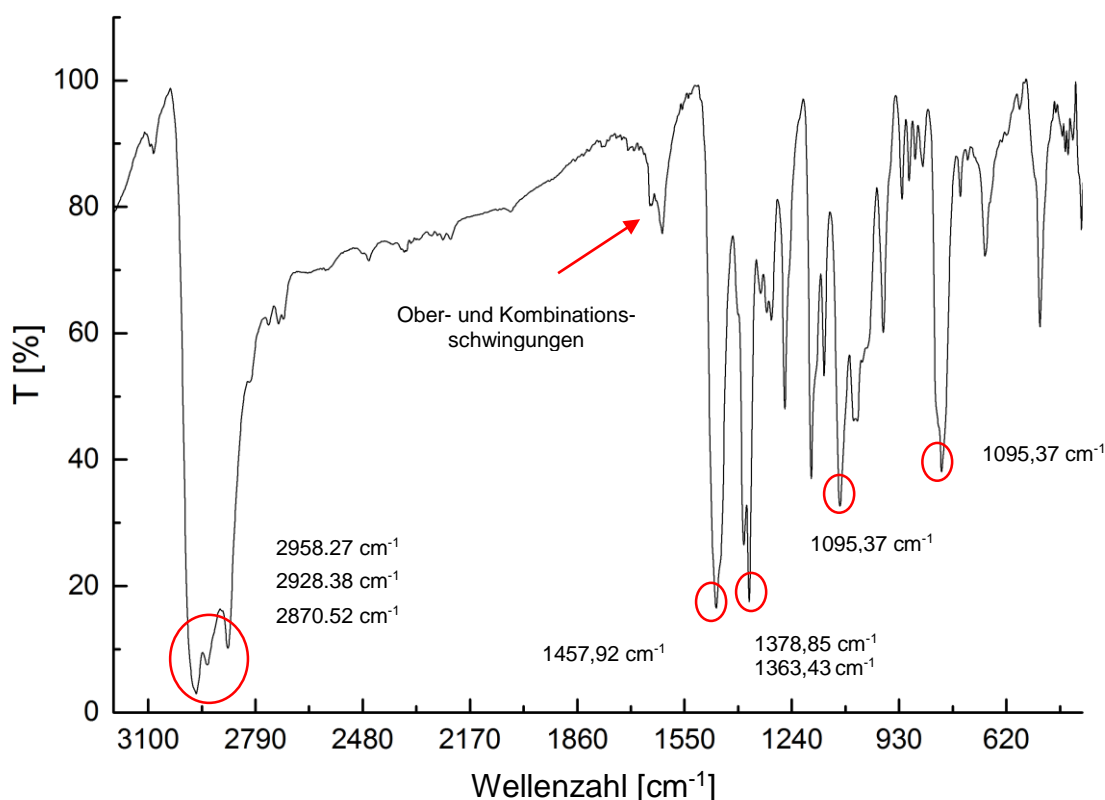


Abbildung 29: IR-Spektrum von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11**.

Die Aufnahme von IR-Spektren der $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ als KBr-Presslinge erfolgte üblicherweise an der Luft. Deshalb musste eine spezielle Methode entwickelt werden, um die Zersetzung dieser luftempfindlichen Nickel-Komplexe vor der Messung zu verhindern. Der zu untersuchende Nickel-Komplex wurde erst in der Glovebox unter Argon-Atmosphäre im Verhältnis 1:5 mit trockenem KBr in einer Achatschale zerrieben, dann in das Presswerkzeug gegeben und in einem verknöteten Laborhandschuh zum IR-Gerät transportiert. Danach wurde ein KBr-Pressling nach dem gewöhnlichen Verfahren zügig zubereitet und gemessen. Wenn man die gemessenen IR-Spektren genauer betrachtet, stellt man fest, dass KBr-Presslinge jedoch Wasserspuren enthalten. Das könnte ein Hinweis auf mögliche angefangene Zersetzung des entsprechenden Nickel-Komplexes sein, was man nicht vermeiden konnte.

Die Metall-Halogen-Bande liegt laut Literatur [82], [83], [84] bei $\bar{\nu}_{\text{Ni-Cl(terminal)}}=310\text{-}355\text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{\text{NiCl(verbrückend)}}=235\text{-}265\text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu}_{\text{Ni-Br(terminal)}}=247\text{ cm}^{-1}$. Da die IR-Messung (mit JASCO FT/IR-4100 Spektrometer) technisch bedingt im Bereich zwischen 400 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} durchgeführt wird, war es nicht möglich, die zugehörige Metall-Halogen-Schwingungsbande zu detektieren.

*Tabelle 4: Zuordnung der IR-Signalen von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11**. ss sehr stark, s stark, m mittel, w wenig intensiv.*

Wellenzahl $\bar{\nu}$, cm^{-1}	IR-Bandenzuordnung
2958,27 (ss); 2928,38 (s); 2870,52 (s)	C-H Valenzschwingungen der Isopropylgruppe am Cp-Ring
1457,92 (s)	C=C Valenzschwingung des Cp-Ringes
1376,93 (m); 1365,35 (s)	Ein annähernd symmetrisches Dublett der Isopropyl-Gruppe am Cp-Ring
1095,37 (m)	vermutlich C-C Valenzschwingungen der Isopropyl-Gruppe am Cp-Ring
810,92 (m)	C-H Deformationsschwingung (out of plane) von einem isolierten Proton (1,2,3,4-Tetrasubstitution des Cp-Ringes)

Bei $\bar{\nu}=2958,27\text{ cm}^{-1}$ (**ss**); $2928,38\text{ cm}^{-1}$ (**s**) und $2870,52\text{ cm}^{-1}$ (**s**) werden die C-H Valenzschwingungen der Isopropylgruppen am Cp-Ring im Infrarotspektrum von Komplex **11** als KBr-Pressling beobachtet. Diese Banden liegen im typischen Bereich und sind mit den in der Literatur [85] angegebenen Banden (normalerweise 2-3 Banden im angegebenen Bereich) der C-H Valenzschwingungen vergleichbar.

Bei $\bar{\nu}=1457,92\text{ cm}^{-1}$ (**s**) werden C=C Valenzschwingungen des Cp Ringes detektiert, die in dem in der Literatur [85], [86] angegebenen Bereich vorkommen.

Ein annähernd symmetrisches Dublett der Isopropylgruppe am Cp-Ring kommt bei $\bar{\nu}=1376,93\text{ cm}^{-1}$ (**m**) und $\bar{\nu}=1365,35\text{ cm}^{-1}$ (**s**). Diese Absorptionsbanden sind mit den in der Literatur [85] angegebenen vergleichbar.

Eine bei $\bar{\nu}=1095,37\text{ cm}^{-1}$ (**m**) beobachtete Bande gehört vermutlich zu C-C Valenzschwingungen der Isopropylgruppe am Cp-Ring.

Die C-H Deformationsschwingung (out of plane) des isolierten Protons (1,2,3,4-Tetrasubstitution des Cp-Ringes) wird bei $\bar{\nu}=807,063\text{ cm}^{-1}$ (**m**) detektiert und liegt im in der Literatur [85], [86] beschriebenen Bereich.

3.1.1.4 IR-Spektrum von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2 \mathbf{2}$.

Wie im Kapitel 3.1.1.3 schon erwähnt wurde, war es technisch nicht möglich die zugehörige Metall-Halogen-Schwingungsbande zu detektieren, da die IR-Messung mit dem JASCO FT/IR-4100 Spektrometer technisch bedingt im Bereich zwischen 400 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} durchgeführt wurde. Die Methode der IR-Spektrenaufnahme wurde in 3.1.1.3 erläutert.

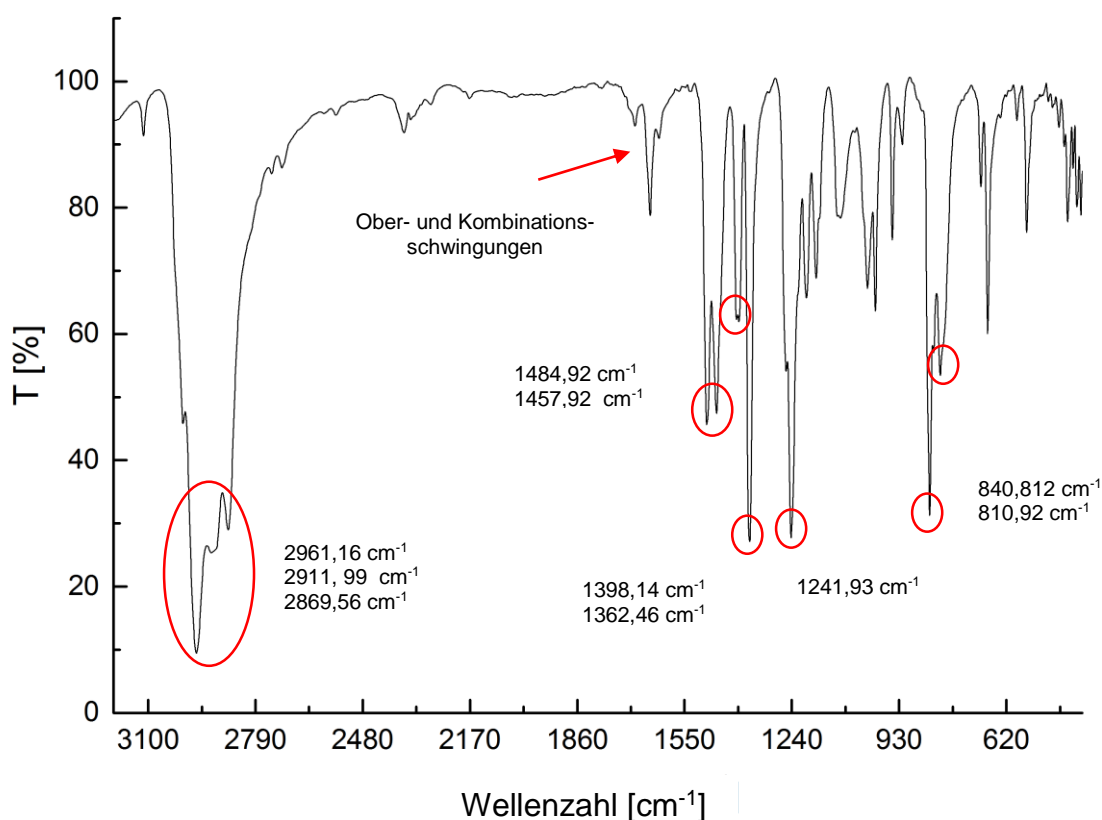


Abbildung 30: IR-Untersuchung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2 \mathbf{2}$.

Im KBr-Infrarotspektrum des Komplexes **2** (siehe Abbildung 30 und Tabelle 5) wurden bei $\bar{\nu}=2961,16\text{ cm}^{-1}$ (**ss**); $2911,99\text{ cm}^{-1}$ (**s**) und $2869,56\text{ cm}^{-1}$ (**s**) die C-H Valenzschwingungen der tert.-Butylgruppen am Cp-Ring detektiert. Diese Banden liegen im typischen Bereich und sind mit in der Literatur [85] angegebenen Banden der C-H-Valenzschwingungen (normalerweise 2-3 Banden im angegebenen Bereich) vergleichbar.

Bei $\bar{\nu}=1484,92 \text{ cm}^{-1}$ (**m**) und $1457,92 \text{ cm}^{-1}$ (**m**) wurden C=C Valenzschwingungen des Fünfrings beobachtet. Das bestätigt auch *T. Polzer* [86] bei der Untersuchung von Pentamethylcyclopentadienylkomplexen von Osmium und Wolfram. Laut Literatur [85] liegen diese Werte im Bereich von C=C Valenzschwingungen der aromatischen Ringe.

Bei $\bar{\nu}=1398,14 \text{ cm}^{-1}$ (**s**) und $\bar{\nu}=1362,46 \text{ cm}^{-1}$ (**m**) wurde im IR-Spektrum eine für tert.-Butylgruppen charakteristische Doppelbande detektiert. Diese liegt in dem in [85] angegebenen Bereich.

Bei $\bar{\nu}=1241,93 \text{ cm}^{-1}$ wurde eine starke Bande beobachtet, die vermutlich einer C-C Valenzschwingung der tert.-Butylgruppe am Cp-Ring zugewiesen werden kann.

C-H Deformationsschwingungen (out of plane) der beiden isolierten Protonen (1,2,4-Trisubstitution des Cp-Ringes) kommen bei $\bar{\nu}=840.812 \text{ cm}^{-1}$ (**s**). Diese Bande kann anhand der Literatur [85], [86] verifiziert werden.

Tabelle 5: Zuordnung der IR-Signale von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ 2 ss sehr stark, s stark, m mittel, w wenig intensiv.

Wellenzahl $\bar{\nu}$, cm^{-1}	IR-Bandenzuordnung
2961.16 (ss); 2911.99 (s); 2869.56 (s)	C-H Valenzschwingungen der tert.-Butylgruppe am Cp-Ring
1484.92 (m); 1457.92 (m)	C=C Valenzschwingungen des Cp-Ringes
1398.14 (w); 1362.46 (s)	Charakteristische Doppelbande der tert.-Butylgruppe am Cp-Ring
1241.93 (s)	vermutlich C-C Valenzschwingungen der tert.-Butylgruppe am Cp-Ring
840.812 (s) 810,92 (m)	C-H Deformationsschwingungen (out of plane) von zwei isolierten Protonen (1,2,4-Trisubstitution des Cp-Ringes)

3.1.1.5 ESI-MS-Untersuchung von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ 11 versus $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ 2

Da ESI-MS-Untersuchungen für die Verbindungen $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ 11 und $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ 2 noch nicht unternommen wurden, war dies für den späteren Vergleich der Folgeprodukte sinnvoll.

Abbildung 31 zeigt die ESI-MS-Untersuchung von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]_2$ **11**.

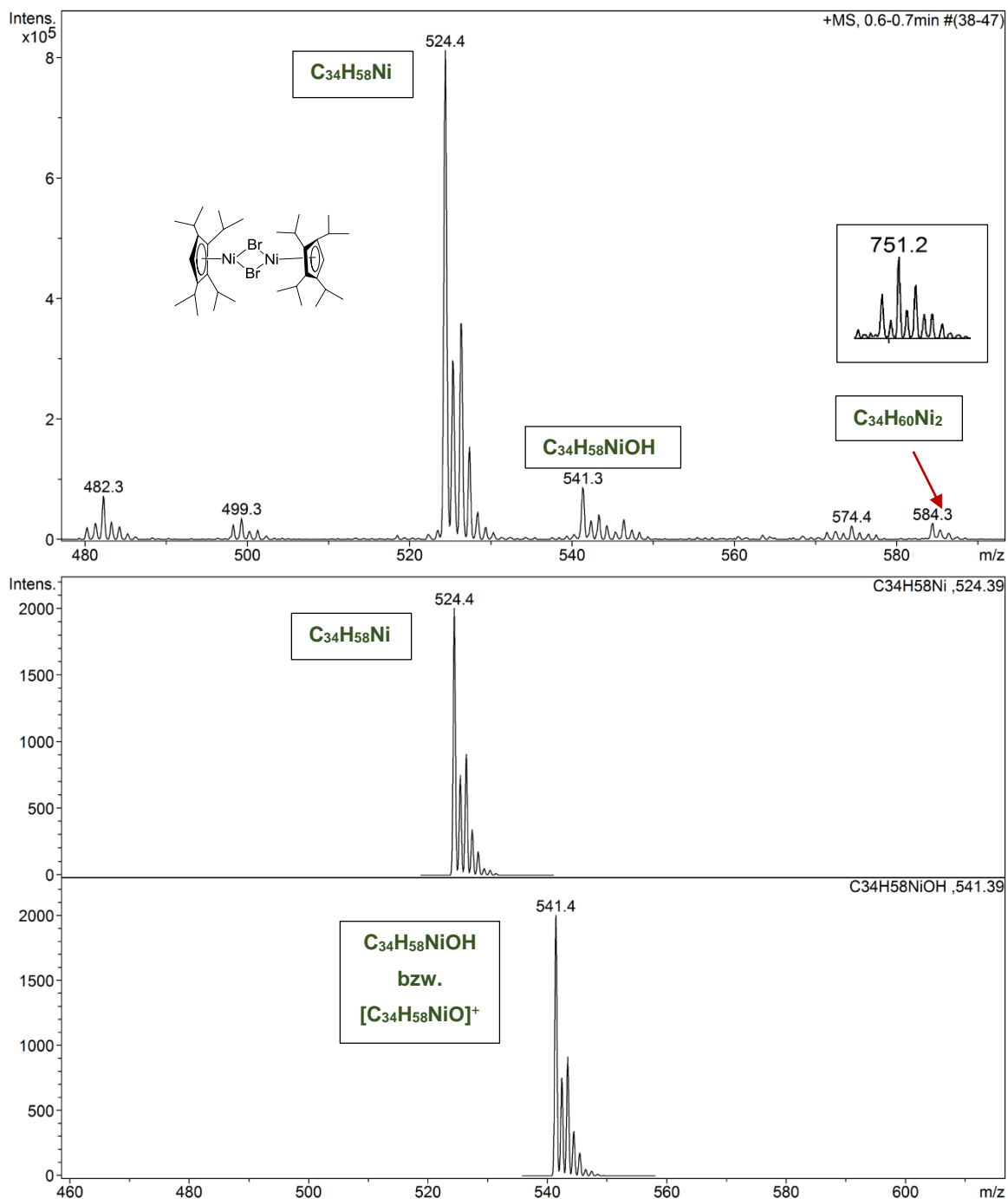


Abbildung 31: Die ESI-MS-Untersuchung von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]_2$ **11** in THF (oben). Die Isotopomerenmuster zu den Formeln $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}$ und $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{NiOH}$ der isolierten (oben) und der simulierten (unten) Spezies stimmen gut überein.

Bei der ESI-MS-Untersuchung von **11** wurden drei interessante Signale detektiert (siehe Abbildung 31 und Tabelle 6). Bei dem Signal mit $m/z=524,4$ handelt es sich um Octaisopropylnickelocen. Die Intensität beträgt 100 %. Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel

$C_{34}H_{58}Ni$ stimmt mit dem der isolierten Spezies überein. Da Octaisopropylnickelocen stabil ist und während der Aufnahme der ESI-Massenspektren entsteht, ist er ständiger Begleiter von vielen mit der ESI-Massenspektroskopie untersuchten empfindlichen Nickelkomplexen. Der Peak bei $m/z=541,3$ entspricht formal dem $[^4Cp_2NiOH]$ bzw. $[^4Cp_2NiO]^+$ -Kation.

Das Isotopomerenmuster zur Formel $C_{34}H_{58}NiOH$ der isolierten und der simulierten Spezies stimmen ebenfalls überein.

Tabelle 6: ESI-MS Signale von $[^4CpNi(\mu-Br)]_2$ **11**.

Produkt: $[^4CpNi(\mu-Br)]_2$ 11 ; $C_{34}H_{58}Ni_2Br_2$; exakte Masse: 740,16				
m/z der Messsignale	Intensität %	abgespaltene Fragmente	Zuordnung	exakte Masse
482,3	8,9	Verlust des Nickelkerns		
524,4	100,0	$[^4Cp_2Ni]$	$C_{34}H_{58}Ni$	524,39
541,3	10,2	$[^4Cp_2NiOH]$ bzw. $[^4Cp_2NiO]^+$	$C_{34}H_{58}NiOH$ $[C_{34}H_{58}NiO]^+$	541,39 540,38
584,1	3,3	$[^4CpNi(\mu-H)]_2$	$C_{34}H_{60}Ni_2$	584,34
751,2	4,6	einkerniger L_nNiBr_2 -Komplex		

Die Spezies bei $m/z=751,2$ entspricht laut Isotopomerenmuster einem einkernigen Nickeldibromid-Derivat, jedoch konnte es nicht genau zugeordnet werden.

Interessanterweise wurde bei der ESI-MS-Messung auch eine Spezies bei $m/z=584,3$ detektiert (siehe Abbildung 32), die dem Dihydrid $[^4CpNi(\mu-H)]_2$ entspricht und während der Messung durch den Verlust der Bromide und anschließende Wasserstoffaufnahme von THF entstehen kann.

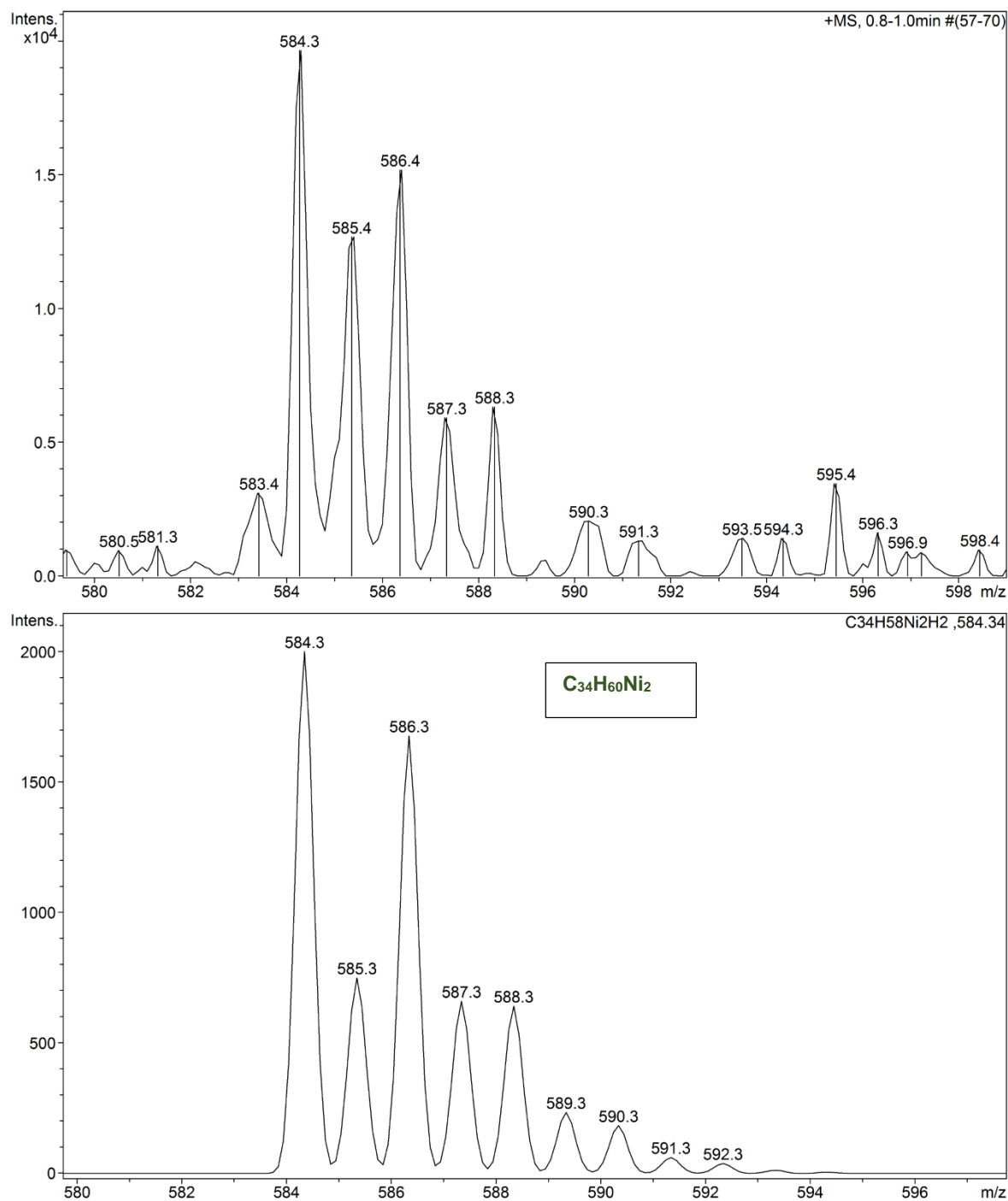


Abbildung 32: Das Isotopomerenmuster zur Formel $C_{34}H_{58}NiOH$ der isolierten bei $m/z=584,3$ (oben) und der simulierten (unten) Spezies stimmen überein.

Abbildung 33 zeigt die ESI-MS-Untersuchung von $[Cp'''Ni(\mu-Br)]_2$ 2.

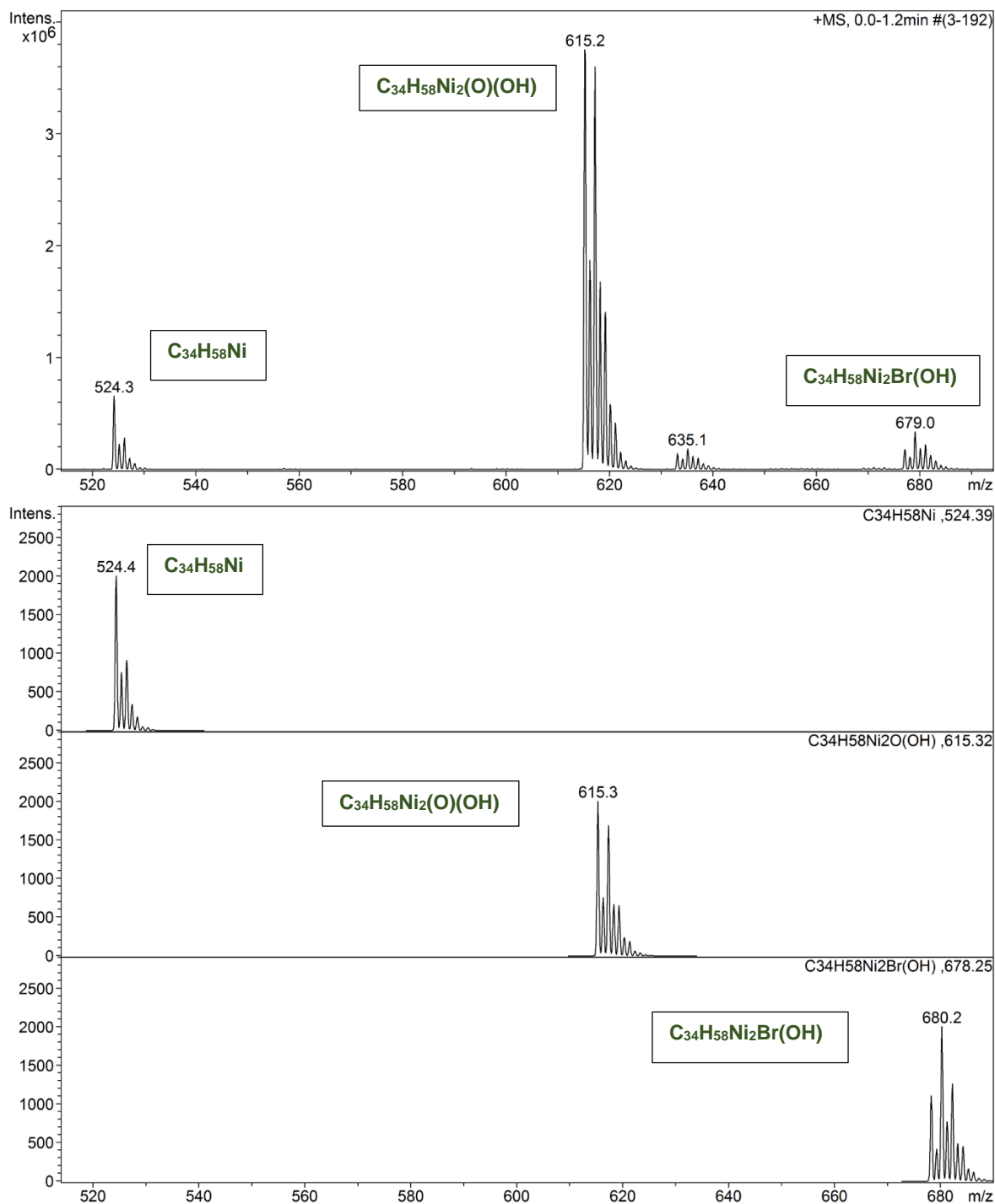


Abbildung 33: Die ESI-MS-Untersuchung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$. 2. Gesamte Messung (oben). Die Isotopomerenmuster zu den Formeln $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2(\text{O})(\text{OH})$ und $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{Br}(\text{OH})$ der isolierten (oben) und der simulierten (unten) Spezies stimmen gut überein.

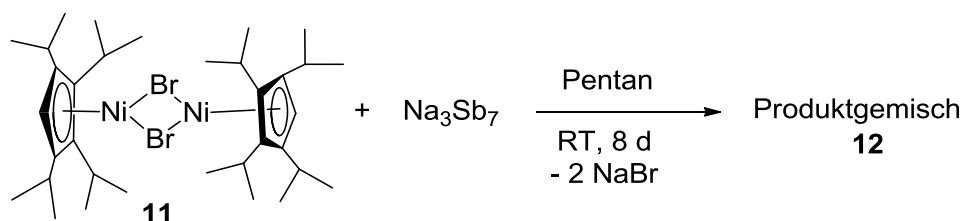
Das ESI-Massenspektrum unterscheidet sich von ESI-MS des Komplexes **11**. Es wurde wieder ein Peak bei $m/z=524,3$ detektiert, jedoch mit deutlich kleinerer Intensität, nur 18 % (siehe Tabelle 7), der in diesem Fall dem Hexa(tert.-butyl)nickelocen entspricht.

Tabelle 7: ESI-MS Signale des $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]_2$ -Komplexes **2** und die entsprechende Zuordnung.

Produkt: $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]_2$ 2 ;		$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{Br}_2$;	exakte Masse: 740,16	
m/z der Messsignale	Intensität %	abgespaltene Fragmente	Zuordnung	exakte Masse
524,4	18,2	$[\text{Cp}^{\text{***}}_2\text{Ni}]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}$	524,39
615,2	100,0	$[\text{Cp}^{\text{***}}_2\text{Ni}_2(\text{O})(\text{OH})]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2(\text{O})(\text{OH})$	615,32
679,0	9,3	$[\text{Cp}^{\text{***}}_2\text{Ni}_2\text{Br}(\text{OH})]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{Br}(\text{OH})$	678,25

Andere Signale unterscheiden sich deutlich von diejenigen des Komplexes $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]_2$ **11**. Die Spezies bei $m/z=615,2$ entspricht formal $[\text{Cp}^{\text{***}}_2\text{Ni}_2(\text{O})(\text{OH})]$ (siehe Tabelle 7). Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2(\text{O})(\text{OH})$ stimmt mit dem der isolierten Spezies überein. Bei $m/z=679,0$ handelt es sich um ein zweikerniges, monobromidhaltiges Hydrolyseprodukt. Das Isotopomerenmuster zur Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{Br}(\text{OH})$ der isolierten und der simulierten Spezies stimmen überein. Die Existenz dieses Signals im ESI-Massenspektrum gibt später einen wichtigen Hinweis bzgl. der Anwesenheit des Ausgangsproduktes im Produktgemisch. Der Peak mit $m/z=584$ wurde hier nicht detektiert.

3.1.2 Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]_2$ mit Na_3Sb_7 in Pentan



Bei der Reaktion von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]_2$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan wurden innerhalb von acht Tagen 18 Proben entnommen und NMR-spektroskopisch im Bereich von -450 ppm bis +150 ppm in C_6D_6 untersucht. Die Probennahme erfolgte stets im oberen Teil der Reaktionslösung nach einer kurzen Abschaltung des Magnetrührers, die Proben wurden durch Filterflockchen filtriert. Dadurch wurde erreicht, dass höchstens Spuren von Na_3Sb_7 in die Proben gelangen.

3.1.2.1 ^1H -NMR-Spektren des Produktgemisches

Da die entstandenen Produkte sehr luftempfindlich und paramagnetisch sind, wurden die NMR-Proben in ausgeheizten NMR-Röhrchen mit Teflonverschluss und mit sorgfältig getrocknetem C_6D_6 vorbereitet, in einem Schlenkrohr unter Argon zum Messgerät gebracht und sofort

vermessen. Die Messung erfolgte in zwei Bereichen: von +50 ppm bis -10 ppm und von +150 ppm bis -450 ppm.

Detaillierte NMR-Spektren von allen Proben zeigt Anhang B1.

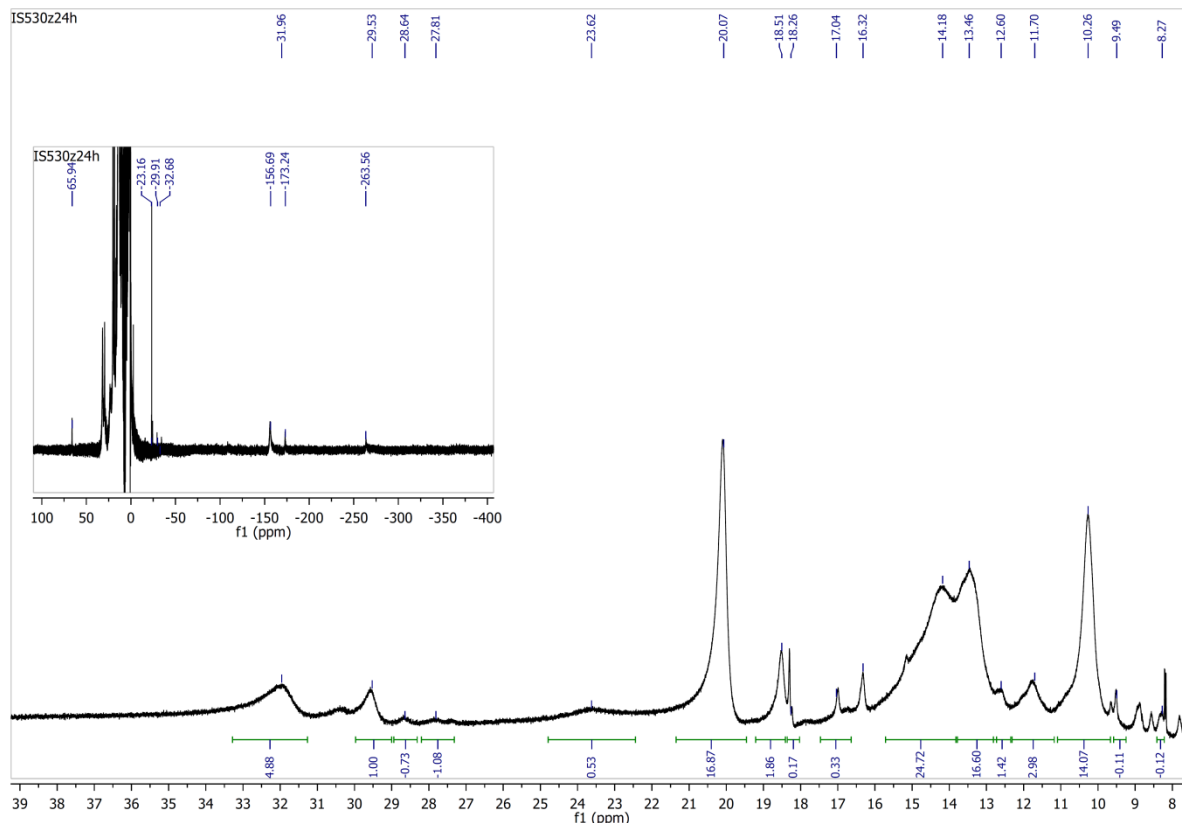


Abbildung 34: ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemisches **12** nach 24 h Reaktionszeit.

Bei der Reaktion wurde die Entstehung eines komplizierten Produktgemisches **12** detektiert (siehe Abbildung 34).

Nach vielen Ansätzen, deren Verlauf jeweils mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt wurde, ist es gelungen, die meisten während der Reaktion entstehenden Produkte zuzuordnen (siehe Abbildung 35).

Diagnostisch wertvolle Signale liefert der NMR-Bereich von +0 ppm bis -300 ppm, in dem die Signale der Ringprotonen der entsprechenden Produkte detektiert werden.

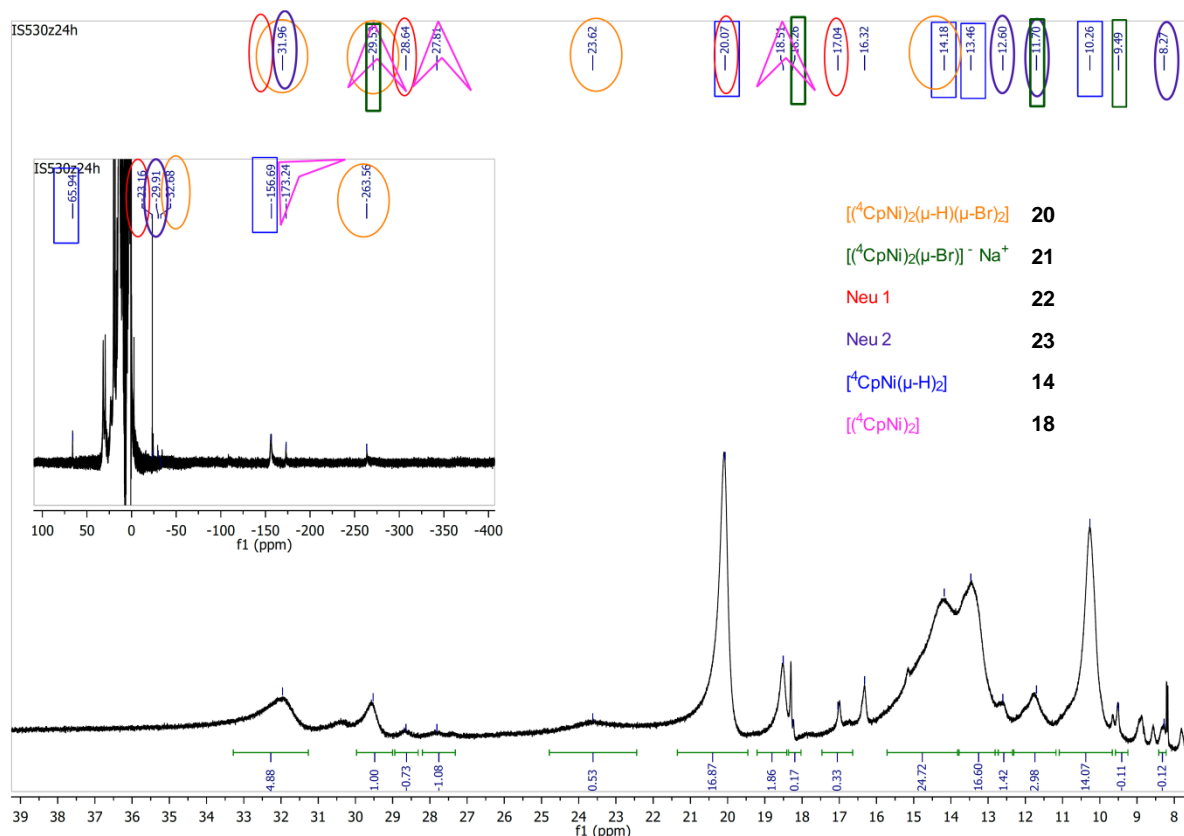


Abbildung 35: ^1H -NMR-Spektrum vom Produktgemisch **12**.

Abbildung 35 zeigt, dass nach 24 Stunden Reaktionszeit sechs verschiedene Produkte im Reaktionsgemisch vorliegen. Die Zuordnung der Signale zeigt Tabelle 8.

3.1.2.2 Zuordnung der NMR-Signale

Tabelle 8 zeigt die Zuordnung der NMR-Signale bei den Reaktionen mit $[(^4\text{CpNi})(\mu\text{-Br})_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan. Da diese Produkte auch bei anderen Umsetzungen des Bromid-Dimers **11** auftreten, wurden in Tabelle 9 alle Reaktionsprodukte aufgelistet, die bei den Umsetzungen von **11** mit verschiedenen Reduktionsmitteln in verschiedenen Lösungsmitteln detektiert werden konnten.

Tabelle 8: Zuordnung der NMR-Signale bei den Reaktionen mit $[(^4\text{CpNi})(\mu\text{-Br})_2]$ **11**.

Komplex	Verschiebung, ppm	Zuordnung	Farbe	erhalten von
---------	-------------------	-----------	-------	--------------

Komplex	Verschiebung, ppm	Zuordnung	Farbe	erhalten von
$[(^4\text{Cp Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ 11	33,5 26,0 18,3 13,7 -293,2	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ s, 1H,Cp-Ring-H [76]	rotbraun	[32], [87], [76]
$[^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})_2]$ 14	10,2 66,1 19,9 14,1 13,4 -154,4	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ s, 1 ($\mu\text{-H}$), hydridoverbrückt br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ s, 1H, Cp-Ring-H	dunkel- braun	[88], siehe Kapitel 3.1.3
$[^4\text{CpNi}]_2$ 18	29,2 27,8 18,5 11,8 -172,6	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ s, 1H,Cp-Ring-H	vermutlich grün	
$[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})_2]$ 20	31,5 29,6 23,2 14,5 -34,3 -261,0 bis -263,9	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ s, 1 ($\mu\text{-H}$), hydridobromido- verbrückt s, 1H,Cp-Ring-H	vermutlich orange- gelb	
$[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})]\cdot\text{Na}^+$ 21	29,6 18,3 11,9-12,1 9,5 -21,1 bis -23,4 -141,7 bis -141,4	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$? s, 1H,Cp-Ring-H	dunkel blaugrün	
$[^4\text{Cp}_2\text{Ni}]$ 16	31,3 28,7 27,4 10,5 -244,7	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ s, 1H,Cp-Ring-H	hellgrün	siehe Kapitel 3.1.6

Komplex	Verschiebung, ppm	Zuordnung	Farbe	erhalten von
Neu 1 22	33,3 28,6 20,1 16,8 -23,3 -233,2	br, CH(CH ₃) ₂ br, CH(CH ₃) ₂ br, CH(CH ₃) ₂ br, CH(CH ₃) ₂ ? s, 1H,Cp-Ring-H	unbekannt	
Neu 2 23	31,9 12,0 11,1 8,3 -29,36 -122,6	br, CH(CH ₃) ₂ br, CH(CH ₃) ₂ br, CH(CH ₃) ₂ br, CH(CH ₃) ₂ ? s, 1H,Cp-Ring-H	unbekannt	
[⁴ CpNi(μ-OH)] ₂ 17	66,2 31,7 18,4 14,8 11,7 -171,7	s, (μ-OH), hydroxyverbrückt br, CH(CH ₃) ₂ br, CH(CH ₃) ₂ br, CH(CH ₃) ₂ br, CH(CH ₃) ₂ s, 1H,Cp-Ring-H	gelbbraun	siehe Kapitel 3.1.7

3.1.2.3 Reaktionsverlauf

Aufgrund der groben Integralabschätzung der Produktsignale in den NMR-Spektren nach unterschiedlichen Reaktionszeiten wurden grobe Diagramme über den Reaktionsverlauf erstellt (siehe Tabelle 9, Abbildung 36 und Abbildung 37), um eine Übersicht zu gewinnen.

Tabelle 9: Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan innerhalb von 8 d.

Zeit /h	Relative Stoffmengenkonzentration in % laut $^1\text{H-NMR}$						
	$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ 11	$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ 20	$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})]^+\text{Na}^+$ 21	$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})_2]$ 14	$[\text{}^4\text{CpNi}]_2$ 18	Neu 1 22	Neu 2 23
0,05	90	10					
0,25	87	13					
0,58	75	17	8				
0,75	69	21	10				
1,00	63	26	11				
1,25	59	25	16				
1,50	56	12	32				
1,75	46	29	25				
2,00	36	43	21				
3,00	64	7	18			11	
3,50	54	10	13			23	
10,25	16	11	15	29		29	
24,00	0	13	7	69	6	1	4
29,00		0	4	85	7	1	3
72,00			0	89	4	3	4
96,00				91	2	3	4
144,00				93	2	2	3
192,00				96	1	2	1

3.1.2.4 Diskussion

Der Reaktionsverlauf während der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan wurde über eine Zeitspanne von 8 Tagen beobachtet. Dabei wurden die Entstehung von sechs Produkten und der Verbrauch der Ausgangsverbindung detektiert.

Abbildung 36 zeigt einen entsprechenden Reaktionsverlauf innerhalb von 24 Stunden. Abbildung 37 zeigt den entsprechenden Reaktionsverlauf innerhalb von acht Tagen.

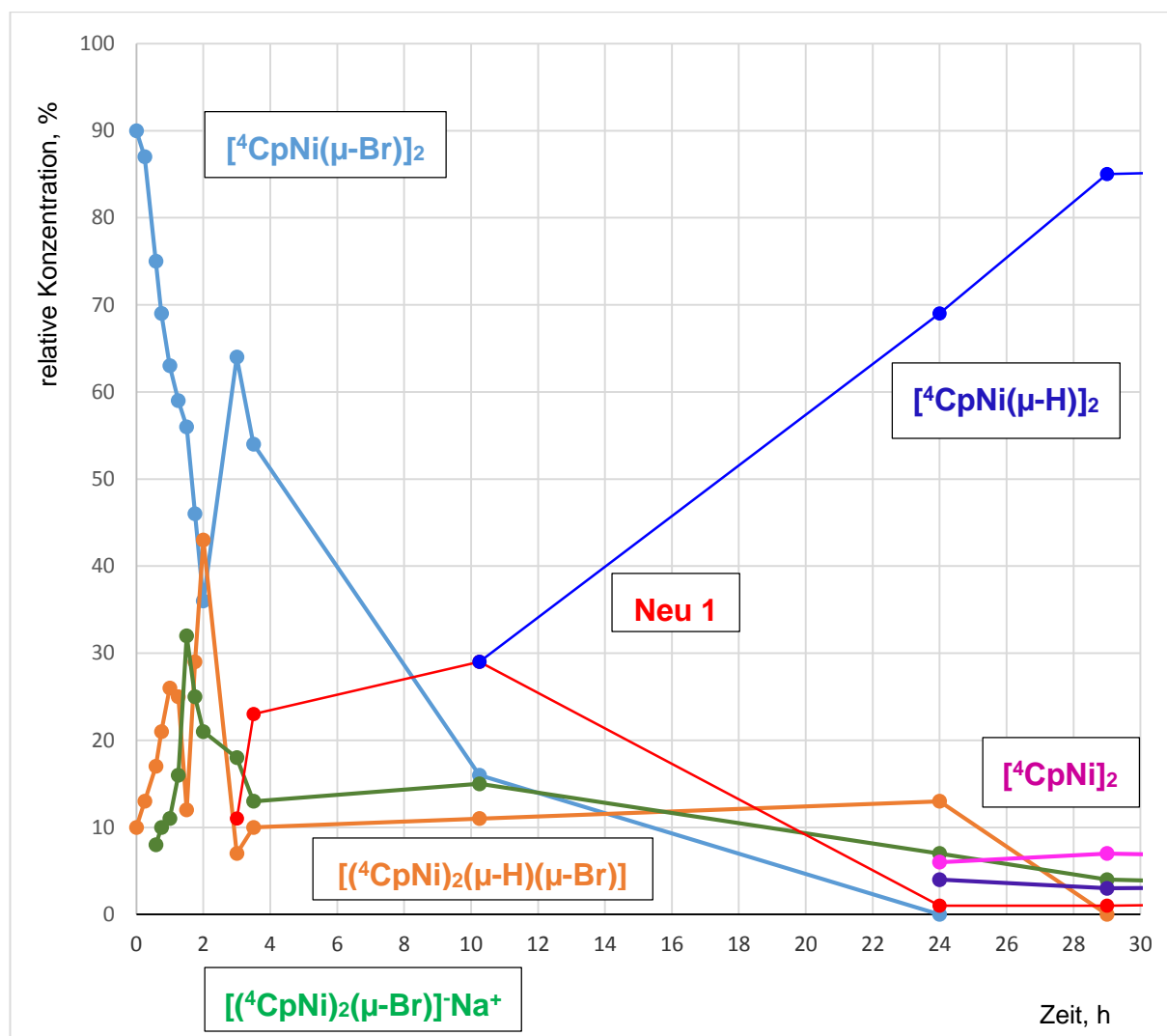


Abbildung 36: Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Na_3Sb_7 in Pentan innerhalb von 24 h.

Die Eduktkonzentration (hellblau gekennzeichnet) klang verhältnismäßig langsam ab. Nach ca. drei Minuten konnte das erste Intermediat beobachtet werden, bei dem es sich höchstwahrscheinlich um den Zweikernkomplex $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ (**20**, orange gekennzeichnet) handelt. Dieser erreichte nach zwei Stunden seine maximale Konzentration von 43 %. Nach ca. einer Stunde wurde ein weiteres Intermediat beobachtet, bei dem es sich um den anionischen Zweikernkomplex $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})]^- \text{Na}^+$ **21** mit einer Bromido-Brücke handelt (grün gekennzeichnet). Die relative Konzentration von **21** nach 1,5 Stunden betrug ca. 30 %. Nach etwa drei Stunden wurde ein unbekannter Komplex „Neu1“ **22** (rot gekennzeichnet) detektiert, der nach etwa zehn Stunden seine maximale Konzentration von 29 % erreichte. Zu diesem Zeitpunkt ließ sich auch $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ **14** (dunkelblau gekennzeichnet) in niedriger Konzentration detektieren. Danach wuchs die Konzentration des Dihydrids **14** rasch an und erreichte nach 24 Stunden ca. 69 % und nach

acht Tagen ca. 96 %. Der „Neu 1“-Komplex **22** wurde bis zum Reaktionsabbruch detektiert, die relative Konzentration nach acht Tagen betrug 2 %.

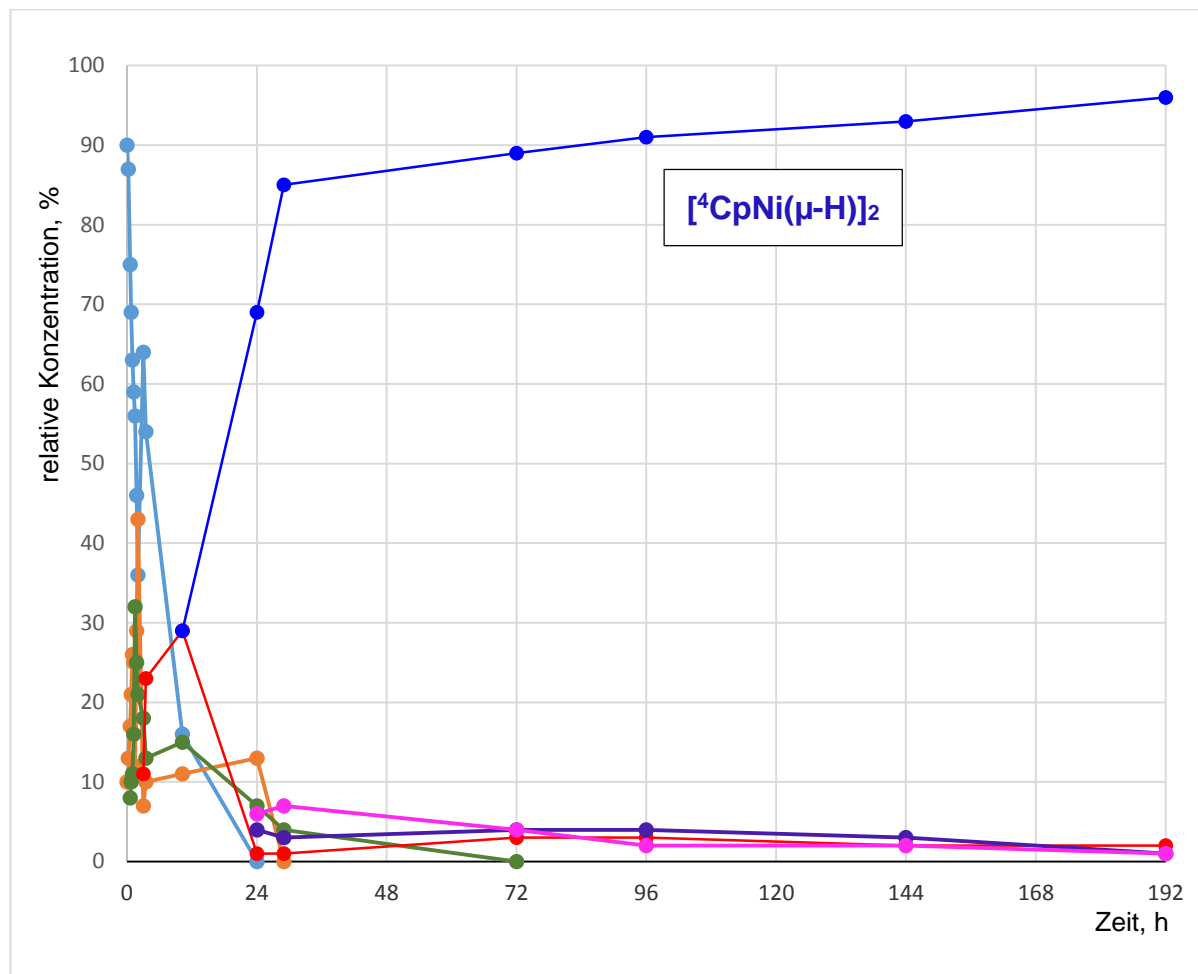


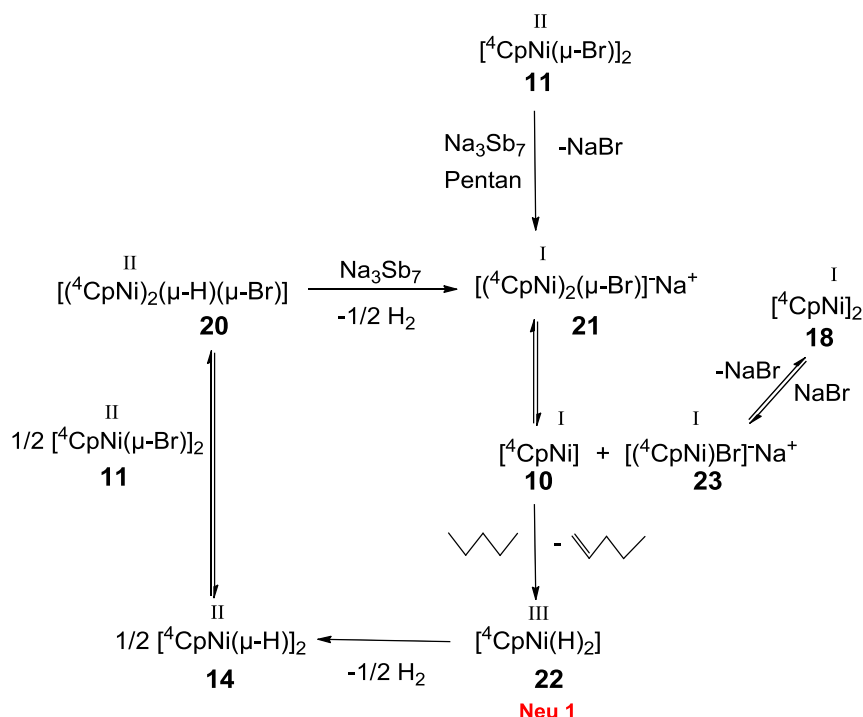
Abbildung 37: Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan innerhalb von 8 d.

Die relative Maximalkonzentration von detektierbarem Dinickelocen **18** (pink gekennzeichnet) im Gemisch erreichte 7 %, die maximale Konzentration des unbekannten Komplexes „Neu 2“ **23** (violett gekennzeichnet) betrug ca. 5 %.

Durch Auswertung der Diagramme und anhand von weiteren Überlegungen wurde eine Arbeitshypothese zur Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan erstellt.

3.1.2.5 Hypothese zur Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Na_3Sb_7 in Pentan

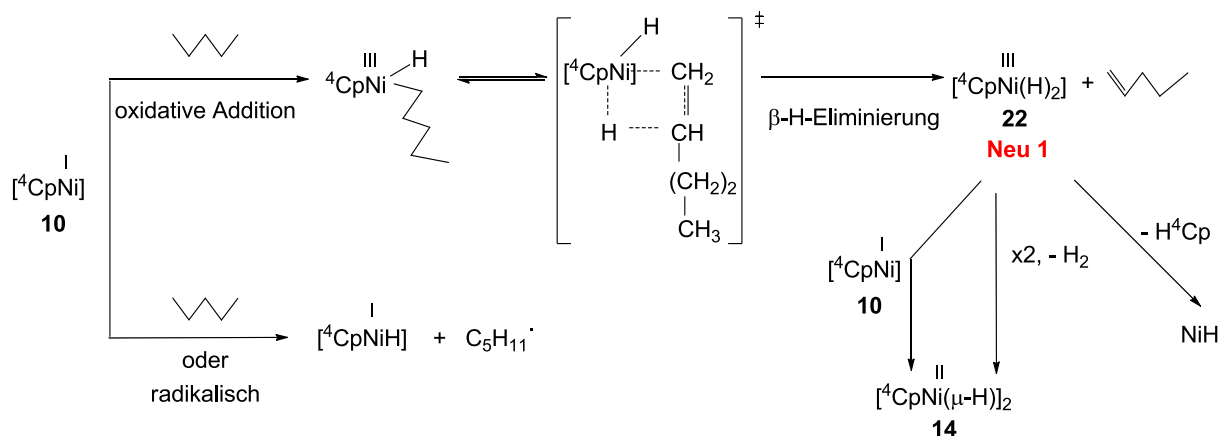
Schema 7 zeigt einen möglichen Mechanismus der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan.



Schema 7: Arbeitshypothese der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan.

Bei der Zugabe von Na_3Sb_7 zu dem Edukt **11** entsteht vermutlich das Bromo-verbrückte Dinickelat(I) **21**, das die monomere Zwischenstufe $[\text{}^4\text{CpNi}]$ **10** und das Bromo-mononickelat(I) **23** „Neu 2“ bilden kann. Das Monomer $[\text{}^4\text{CpNi}]$ **10** ist sehr reaktiv und kann aus Mangel an anderen Reaktionspartnern das Lösungsmittel Pentan angreifen (siehe Schema 8).

Die Dimerisierung zweier $[\text{}^4\text{CpNi(I)}]$ -Fragmente findet in Pentan kaum statt, weil die $[\text{}^4\text{CpNi(I)}]$ -Fragmente in niedriger Konzentration vorliegen und mit dem Lösungsmittel Pentan reagieren. Das $[\text{}^4\text{CpNi(I)}]$ -Fragment kann vermutlich ein H^\cdot -Radikal aus dem Lösungsmittel abstrahieren oder das Lösungsmittel z. B. durch oxidative Addition der C-H-Bindung einer Methylgruppe an Nickel(I) oxidativ addieren. Durch β -H-Eliminierung könnte aus dem so gebildeten Pentylkomplex $[\text{}^4\text{CpNi}(\text{H})(\text{C}_5\text{H}_{11})]$ das Dihydrid $[\text{}^4\text{CpNi(III)}(\text{H})_2]$ **22** entstehen, bei dem es sich vermutlich um „Neu 1“ handelt. Dieses Dihydrid **22** könnte unter Dimerisierung mit reduktiver Eliminierung von H_2 oder mit dem reaktiven Intermediat $[\text{}^4\text{CpNi(I)}]$ **10** das dimere Ni(II)-Hydrid **14** bilden (siehe Schema 8). H^4Cp könnte durch reduktive Eliminierung aus **22** gebildet werden.



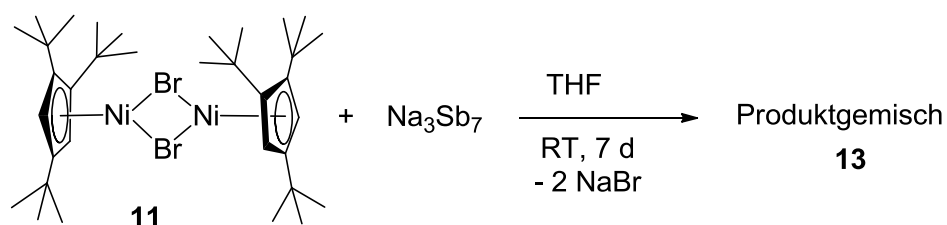
Schema 8: Entstehung des Dihydrids **14** aus Pentan.

Das Dinickelocen $[\text{CpNi}]_2$ **18** reagiert nicht mit Pentan und vermutlich auch nicht mit Natriumbromid; es war möglich, $[\text{Cp}'''\text{Ni}]_2$ **3** aus Pentan zu kristallisieren (siehe Kapitel 3.4.2).

Die Beobachtung, dass Pentan während der Reaktion angegriffen wird, wurde als Anlass für weitere Experimente in Tetradecan, Cyclohexan und Hexamethyldisiloxan genommen (siehe Kapitel 3.1.9).

R. Krammer [89] beschreibt in seiner Arbeit einen aus dem $[\text{CpCo}(\mu\text{-Cl})]_2$ entstandenen kationischen $[\text{CpCo}(\mu\text{-Cl})_3\text{Co}^+\text{Cp}]^+$ -Komplex. Wenn drei verbrückende Chloridliganden in dem von *R. Krammer* beschriebenen Komplex genügend Platz zwischen zwei Kobaltkernen finden, ist es nicht auszuschließen, dass es sich bei der „Neu 2“-Verbindung um den Komplex $[\text{CpNi}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Br})]$ handeln könnte. Hier sind weitere Untersuchungen erforderlich.

3.1.3 Reduktion von $[\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Na_3Sb_7 in THF



Bei der Reaktion von $[\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** mit Na_3Sb_7 in THF wurden innerhalb von sieben Tagen 16 Proben entnommen und NMR-spektroskopisch im Bereich von +150 ppm bis -300 ppm in C_6D_6 untersucht. Die Proben wurden zubereitet wie zuvor.

3.1.3.1 ^1H -NMR-Spektrum

Spektren von allen gewonnenen Proben zeigt Anhang B2 auf der beiliegenden CD-ROM.

3.1.3.2 Reaktionsverlauf

Aufgrund der groben Integralabschätzung der Produktsignale in NMR wurden grobe Diagramme zum Reaktionsverlauf erstellt (siehe Tabelle 10, Abbildung 38 und Abbildung 39), um eine Übersicht zu erhalten.

Tabelle 10: Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in THF innerhalb von 7 d.

Zeit/h	Relative Stoffmengenkonzentration in % laut ^1H -NMR						
	$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ 11	$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ 20	$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})_2]$ 14	$[\text{}^4\text{CpNi}]_2$ 18	$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})]^- \text{Na}^+$ 21	Neu 1 22	Neu 2 23
0,05	6	45	16	0	19	14	
0,5	0	26	73	1	0	0	0
1,3		23	57	3			17
1,8		27	73				
3,0		23	77				
4,0		21	59			20	
6,0		22	78				
24,0		19	52				29
77,0		1	96			2	1
96,0			85				15
120,0			88			12	
168,0			100				

3.1.3.3 Diskussion

Der Reaktionsverlauf während der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in THF wurde innerhalb von 7 Tagen beobachtet, dabei wurden sechs Produkte und die Ausgangsverbindung detektiert.

Abbildung 38 zeigt den entsprechenden Reaktionsverlauf innerhalb der ersten 24 Stunden.

Der Reaktionsverlauf der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in THF unterscheidet sich grundsätzlich vom Reaktionsverlauf der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan.

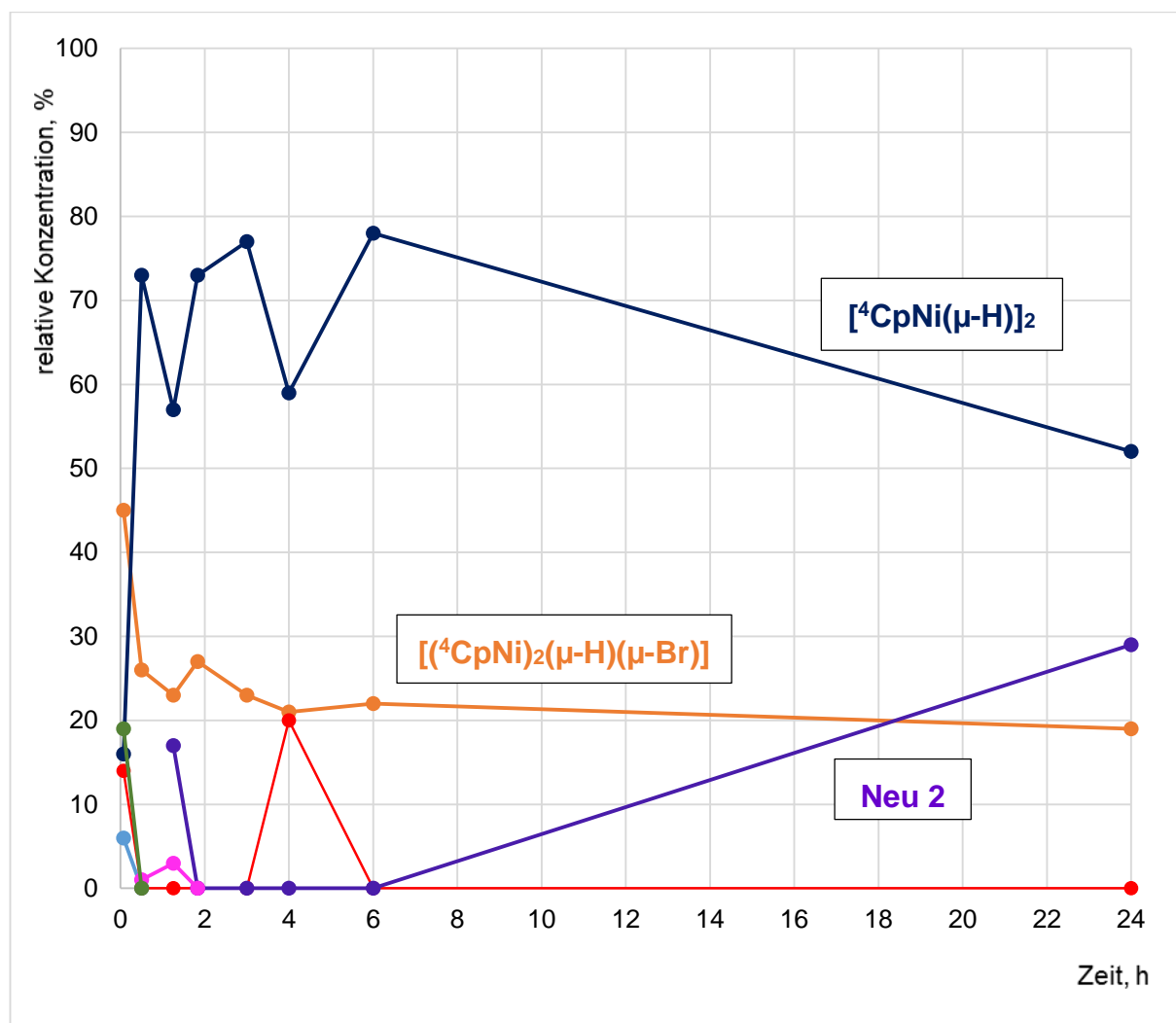


Abbildung 38: Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Na_3Sb_7 in THF innerhalb von 24 h.

Nach drei Minuten betrug die restliche Eduktkonzentration (hellblau gekennzeichnet) im Gemisch nur noch 6 %, die Dihydrid-Konzentration von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ **14** (dunkelblau gekennzeichnet) erreichte schon 16 % und die relative Konzentration des als $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ angesehenen Komplexes **20** (orange gekennzeichnet) erreichte 45 %. Der Anteil des Dihydrids **14** erreichte nach ca. drei Tagen 96 % und nach sieben Tagen wurde nur noch Dihydrid **14** gefunden.

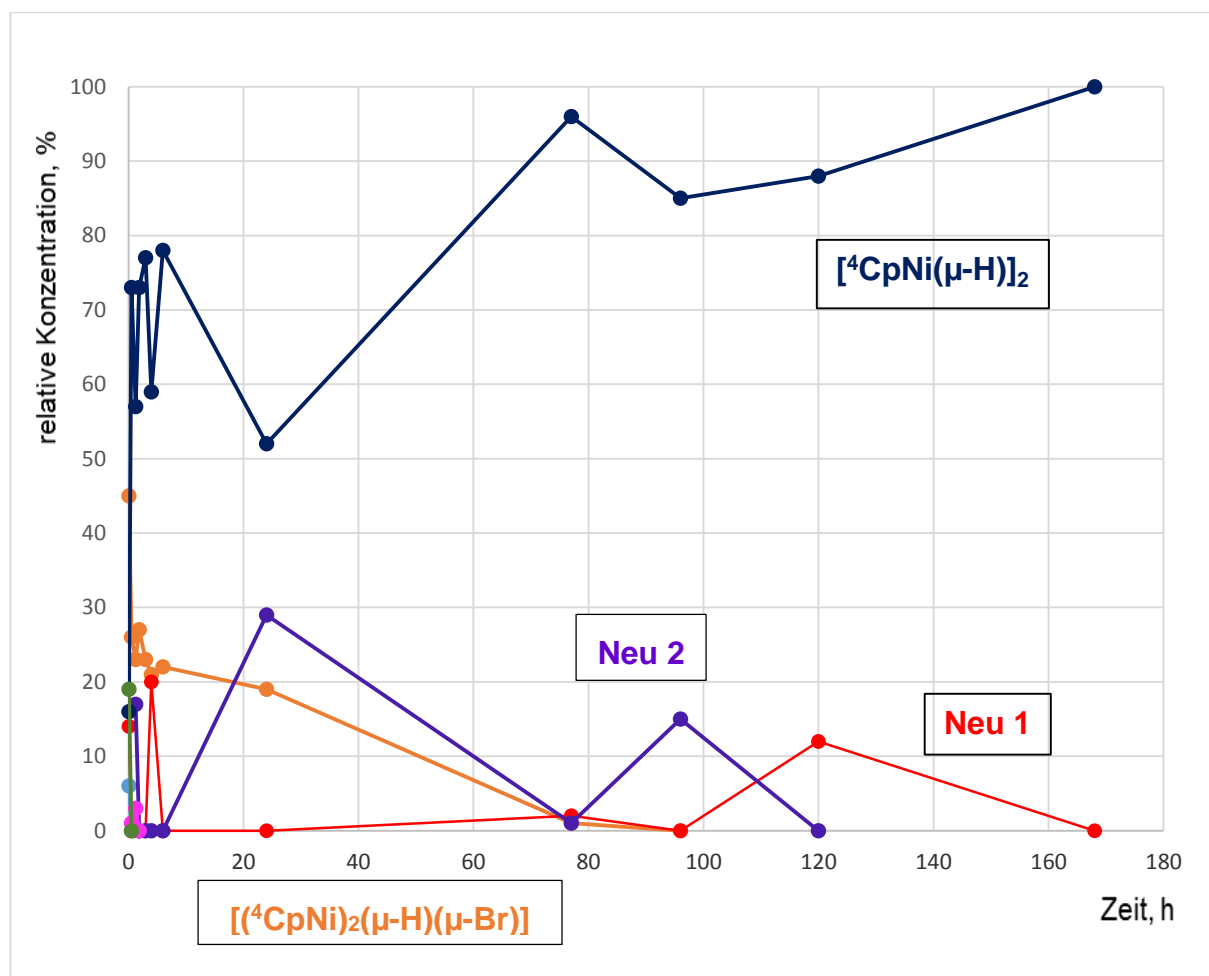


Abbildung 39: Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** mit Na_3Sb_7 in THF innerhalb von 7d.

Der als „Neu 2“ **23** bezeichnete Komplex (violett gekennzeichnet), vermutlich das einkernige Bromo-nickelat(I), war nach 24 Stunden gut erkennbar und erreichte zu diesem Zeitpunkt 29 % Anteil. Nach fünf Tagen ging die Konzentration gegen Null. Die Konzentration des $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Komplexes **20** blieb zwischen vier und 24 Stunden relativ konstant, danach sank sie und ging nach drei Tagen gegen Null. Der Anteil vom Dinickelocen $[\text{}^4\text{CpNi}]_2$ **18** (pink gekennzeichnet) im Reaktionsgemisch war sehr gering, erreichte nach ca. 1,5 h maximal 3 % und konnte später nicht mehr detektiert werden.

3.1.4 Das Tetraisopropylcyclopentadienylnickel(II)-hydrid-Dimer **14**

Berry et al. [88] beschrieben im Jahr 2014 die Herstellung und die Untersuchung von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ **14**. Es war in seiner Arbeitsgruppe gelungen, das dunkelbraune, in Pentan lösliche Dihydrid **14** durch eine Eintopfreaktion nach 22 Stunden zu isolieren. Dabei wurde Na^4Cp zu $\text{NiBr}_2\cdot\text{DME}$ bei $-17\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zugetropft und 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wurde Natriumhydrid in THF suspendiert, zum rötlich-braunen

Reaktionsgemisch bei $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft und 30 Minuten lang gerührt, danach auf Raumtemperatur gebracht und weitere 22 Stunden bis zum Farbumschlag nach braun weitergerührt. Das THF wurde entfernt, der orange-rote Rückstand wurde mit Pentan extrahiert und filtriert. Umkristallisation aus Pentan bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergab dunkelbraunes Dihydrid $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ **14** in ca. 40 % Ausbeute.

Die Substanz **14** erwies sich als ein Ni(II)-Komplex mit dem kurzen Ni··Ni-Abstand von $2.28638(3)\text{ \AA}$. Sie besitzt einen Triplett-Grundzustand ($S = 1$) mit einer großen Nullfeldaufspaltung von 90 K (63 cm^{-1}) und einem tief liegenden angeregten Singulett-Zustand. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ergab einen Wert von $1,08\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ bei 300 K , der unter 50 K sinkt. Das Molekül weist eine starke axiale magnetische Anisotropie von 60 cm^{-1} auf. [88]

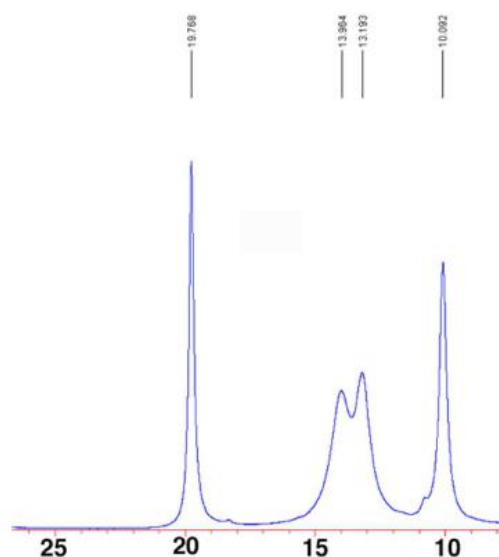


Abbildung 40: ^1H -NMR von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ **11** (Berry et al. [88], [90]).

Bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung von **14** beschrieb *J. F. Berry et al.* [88] nur Signale der vier Isopropylgruppen am Cp-Ring. Unklar bleibt, wo die Signale des Ringprotons und der Hydridbrücken liegen.

Wie es schon oben erwähnt wurde, sind die Signale im Bereich von 0 ppm bis ca. -300 ppm diagnostisch wertvoll. Wegen der Unterscheidung vom Dinickelocenringproton, ist es besonders wichtig zu wissen, wo das Ringprotonsignal liegt.

Da sich eine Überschneidung mit unserem Forschungsprojekt zwangsläufig ergibt und *J. F. Berry et al.* nicht alle NMR-Signale beschreiben, wurde das Experiment wiederholt.

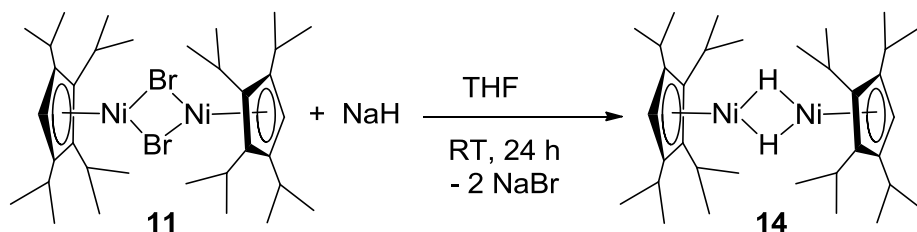


Abbildung 41: Reduktion von $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** mit Natriumhydrid in THF.

Im Gegensatz zum *J. F. Berry*-Experiment wurde das in reiner Form isolierte rotbraune Dibromid $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** als Ausgangsmaterial verwendet. Nach 24 Stunden Rühren mit Natriumhydrid in THF wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus dem dunkelbraunen Rückstand wurde das Produktgemisch mit Pentan extrahiert und durch Einengen des Extrakts isoliert.

Die Wiederholung des Experiments brachte folgende Erkenntnisse: Wie man sehen kann, ist die *J. F. Berry*-Reaktion nach 24 Stunden unter unseren Temperatur-Bedingungen nicht vollständig abgelaufen (siehe Abbildung 42). Es bildeten sich drei Produkte.

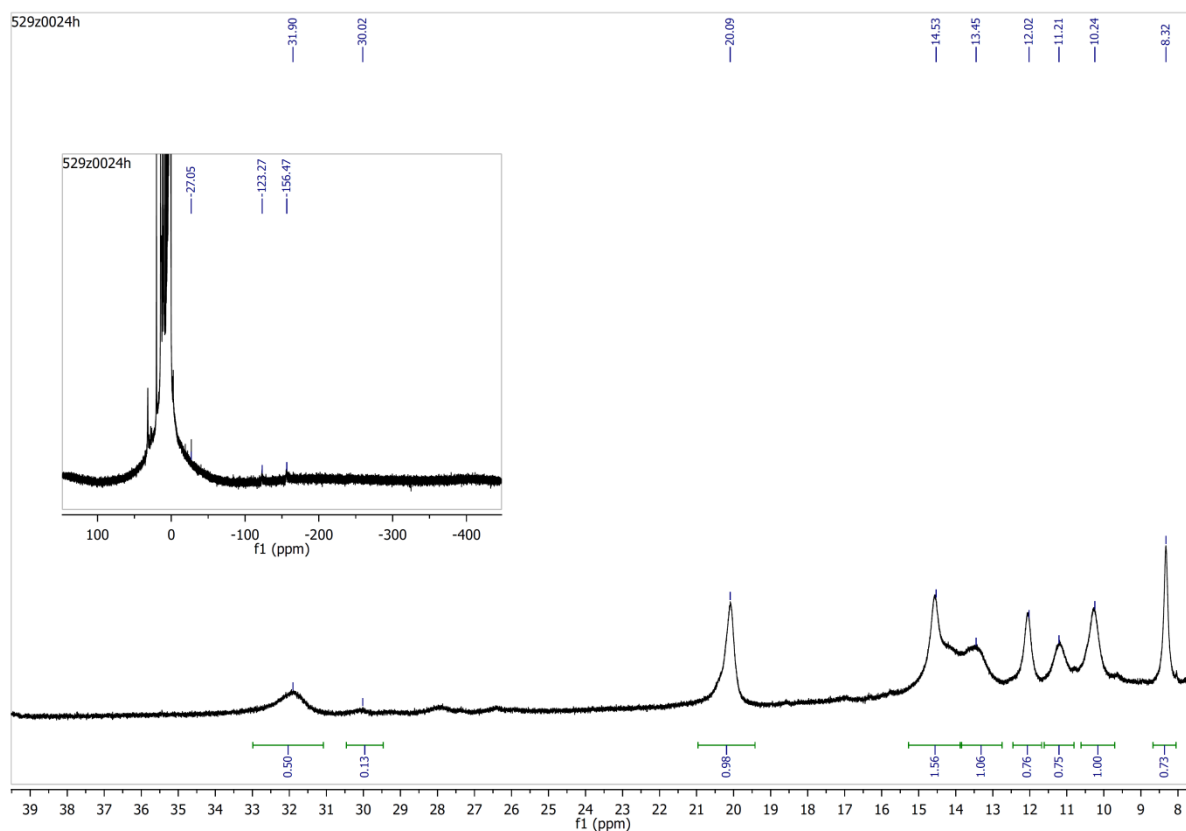


Abbildung 42: Reaktion von $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** mit NaH nach 24 h in THF.

Der Anteil des gewünschten $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ **14**, abgeschätzt aus den Integralverhältnissen der ^1H -NMR-Signale betrug 0,52 (Molenbruch).

Abbildung 43 zeigt die Reaktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** mit NaH nach 5 Tagen. Der Anteil des Stoffmengenverhältnisses als Molenbruch des gewünschten $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ **14**, abgeschätzt aus Integralverhältnissen der ^1H -NMR-Signale betrug 0,88. Abbildung 43 und Tabelle 11 zeigen das ^1H NMR-Spektrum und die entsprechende Zuordnung der NMR-Signale von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ **14**.

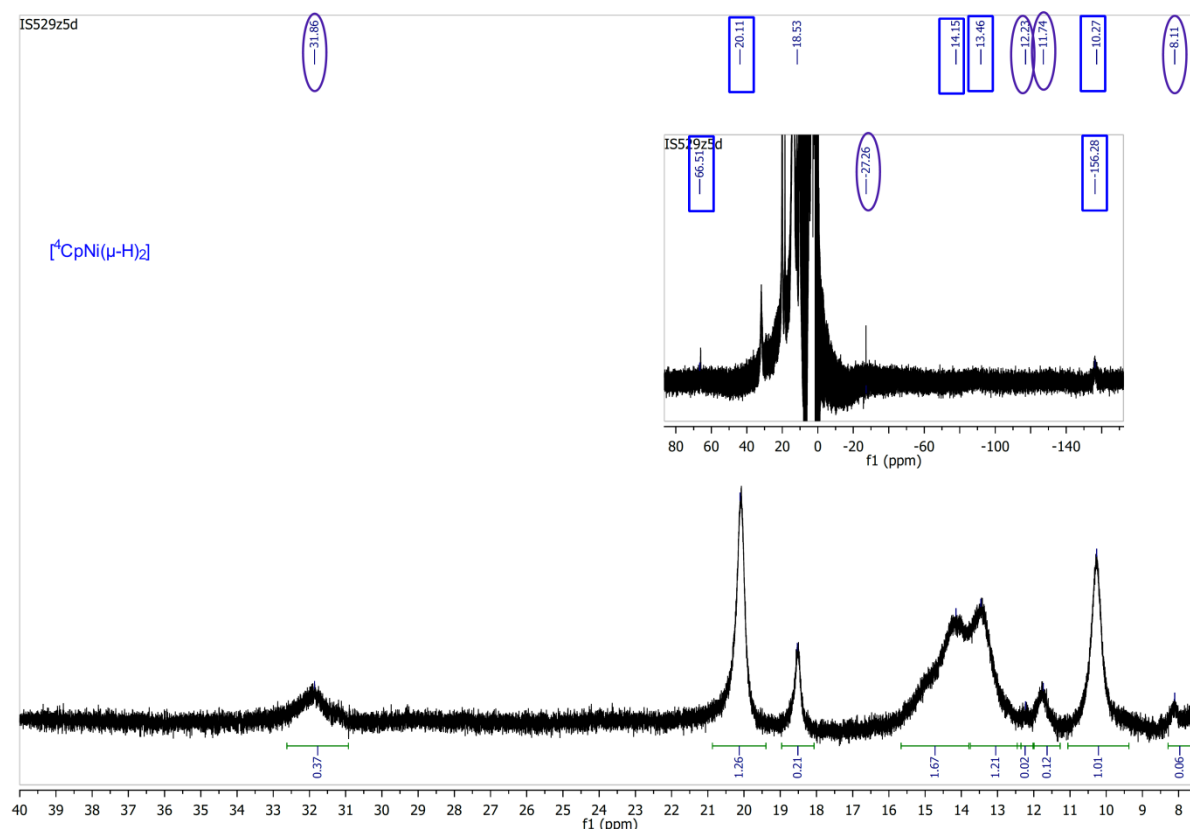
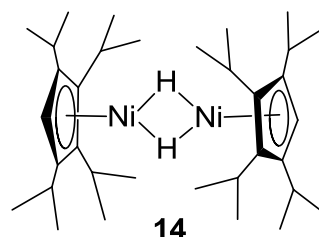


Abbildung 43: ^1H -NMR von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ **14** nach 5 d Reaktionszeit in C_6D_6 .

Durch π -Koordination an das Nickelatom liegen die Protonen des Cp/Cp'-Ringes im Vergleich zu σ -gebundenen Alkylgruppen bei hohem Feld vor. Bei -154,4 ppm bis -156,3 ppm wurde das Ringproton des ^4Cp -Ringes detektiert (siehe Tabelle 11). Das Signal bei 66,1 ppm steht für die Resonanz der Hydridbrücken. Vier breite Signale bei einer chemischen Verschiebung von 19,9 ppm, 14,1 ppm, 13,4 ppm und 10,2 ppm gehören eindeutig zu den Protonen der Isopropylgruppen des Cp-Ringes, jedoch ist es schwierig, eine Aussage bzgl. der Angehörigkeit dieser oder jener Signalen zu Methin- bzw. Methylgruppen zu treffen [76]. Bei dem paramagnetischen Komplex **14** wurden Intensitätsschwankungen beobachtet, was bei den paramagnetischen Verbindungen vorkommen kann.

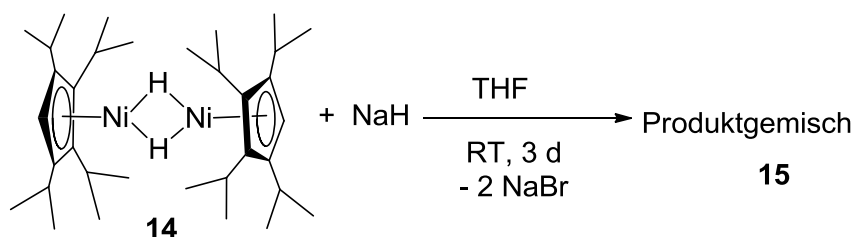
Tabelle 11: Verschiebungen und die entsprechende Zuordnung des NMR-Spektrums von Dihydrid **14** (C_6D_6).

Verschiebung, ppm	Halbwertsbreite, Hz	Zuordnung
66,1	98	s, 1 (μ -H), hydridoverbrückt
19,9	113	br, $CH(CH_3)_2$
14,1	379	br, $CH(CH_3)_2$
13,4	238	br, $CH(CH_3)_2$
10,2	141	br, $CH(CH_3)_2$
-154,4 bis - 156,3	849	s, 1 H, 4Cp -Ring-H



Die Abbildung 42 und andere orientierende Versuche bei der Reduktion von $[^4CpNi(\mu-Br)]_2$ mit Natriumhydrid in THF über verschiedene Zeitintervalle haben die Entstehung verschiedener unbekannter Produkte im Produktgemisch **15** gezeigt, so dass eine genaue Untersuchung dieser Reaktion von großem Interesse war.

3.1.5 Reaktion von $[^4CpNi(\mu-Br)]_2$ **11** mit NaH in THF



Bei der Reaktion von $[^4CpNi(\mu-Br)]_2$ **11** mit Natriumhydrid in THF wurden innerhalb von drei Tagen 13 Proben entnommen und NMR-spektroskopisch im Bereich von -450 ppm bis +150 ppm in C_6D_6 untersucht. Die Probenahme erfolgten im oberen Teil der Reaktionslösung nach einer kurzen Abschaltung des Magnetrührers, die entnommenen Proben wurden anschließend durch Filterflöckchen filtriert. Dadurch wurde erreicht, dass nur Spuren von Natriumhydrid in die Proben gelangen.

3.1.5.1 1H -NMR-Spektrum

Da die entstandenen Produkte sehr luftempfindlich und paramagnetisch sind, wurden besondere Maßnahmen getroffen. Die NMR-Proben wurden in ausgeheizten NMR-Röhrchen mit

Teflonverschluss und mit getrocknetem C_6D_6 vorbereitet, in Schlenkrohren unter Argon zum Messgerät gebracht und sofort vermessen. Die Messung erfolgte in zwei Bereichen: von +50 ppm bis -10 ppm und von +150 ppm bis -450 ppm.

Detaillierte NMR-Spektren von allen Proben zeigt Anhang B3.

3.1.5.2 Reaktionsverlauf

Aufgrund der ungefähren Integralabschätzung der Produktsignale wurden grobe Diagramme zum Reaktionsverlauf erstellt (siehe Tabelle 12, Abbildung 44 und Abbildung 45), um eine Übersicht zu erhalten.

Tabelle 12. Reduktion von $[^4CpNi(\mu-Br)]_2$ **11** mit NaH in THF innerhalb von 3 d.

Zeit/h	Relative Stoffmengenkonzentration in % laut 1H -NMR				
	$[^4CpNi(\mu-Br)]_2$ 11	$[(^4CpNi)_2(\mu-H)(\mu-Br)]$ 20	$[(^4CpNi)_2(\mu-Br)]Na^+$ 21	$[^4CpNi(\mu-H)]_2$ 14	$[^4CpNi]_2$ 18
0,05	100				
0,25	66	34			
0,50	35	60	5		
1,00	1	39	58	2	
1,50	0	24	68	7	1
2,00		17	66	16	1
3,00		10	55	33	2
4,00		7	44	47	2
5,00		3	35	60	2
6,00		0 (Spuren)	27	71	2
9,00		0 (Spuren)	0	98	2
22,00		0		99	1
72,00				99	1

3.1.5.3 Diskussion

Der Reaktionsverlauf der Reduktion von **11** mit NaH in THF wurde innerhalb von drei Tagen beobachtet. Während dieser Reaktion wurde die Entstehung von vier Produkten detektiert. Eins davon ist das von J. F. Berry untersuchte Dihydrid $[^4CpNi(\mu-H)]_2$ **14** [88].

Abbildung 44 zeigt den entsprechenden Reaktionsverlauf innerhalb der ersten 9 Stunden.

Abbildung 45 zeigt den entsprechenden Reaktionsverlauf innerhalb von 3 Tagen.

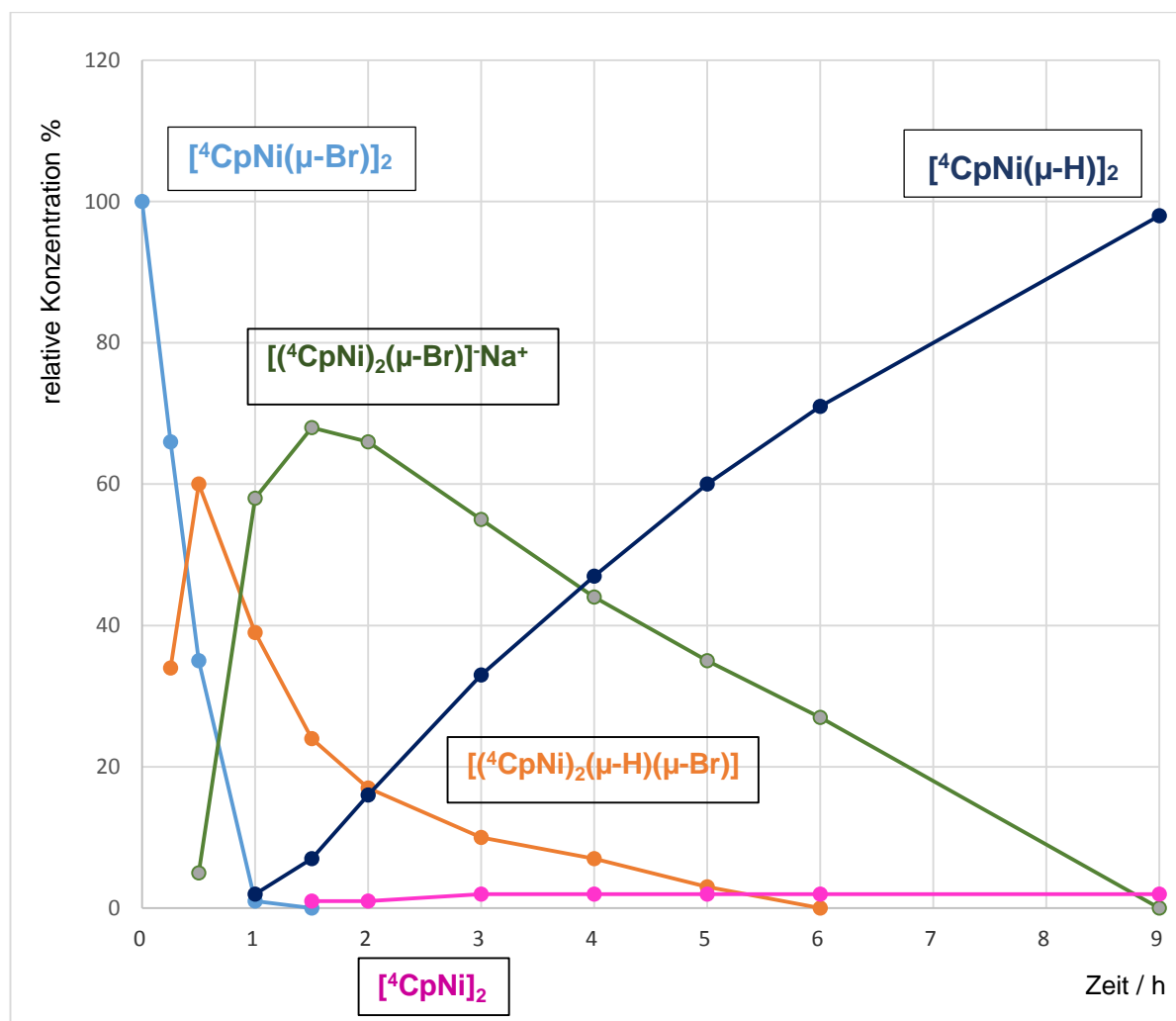


Abbildung 44: Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNiBr}]_2$ **11** mit NaH in THF innerhalb von 9 h.

Diese Reaktion verläuft nicht so kompliziert wie die Reduktion mit Na_3Sb_7 (siehe Kapitel 3.1.1 und 3.1.5). Mit Na_3Sb_7 in Pentan und THF kann man Kurven beobachten, die mehr als einmal die Richtung zu höheren oder niedrigen Konzentrationen wechseln. Mit Natriumhydrid entwickeln sich alle Konzentrationen stetig. Innerhalb der ersten Stunde sinkt die Konzentration des $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ -Edukts **11** (hellblau gekennzeichnet) bis auf Null ab. In dieser Zeit steigt die Konzentration des $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Komplexes **20** (orange gekennzeichnet) an und erreicht nach 30 Minuten ein Maximum mit ca. 60%.

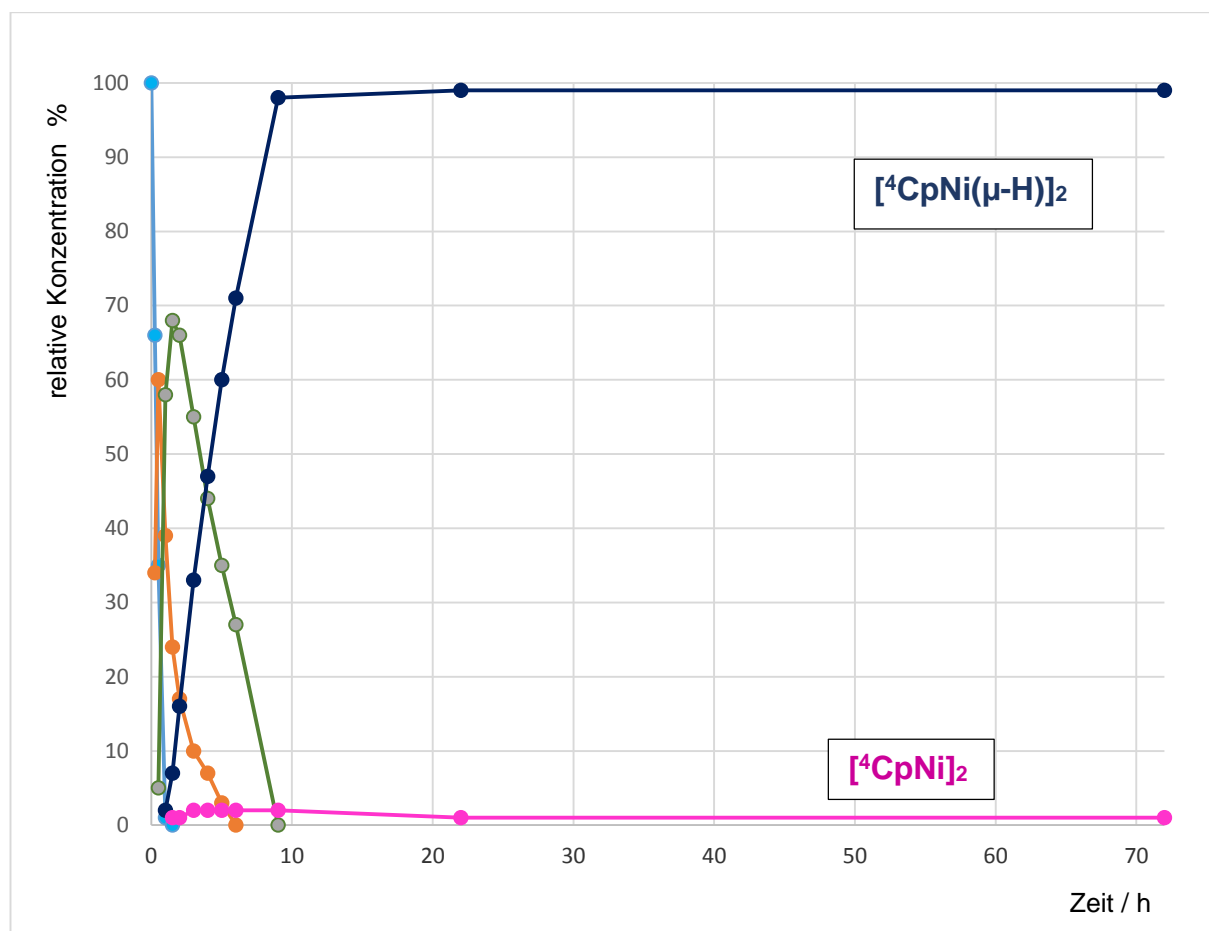


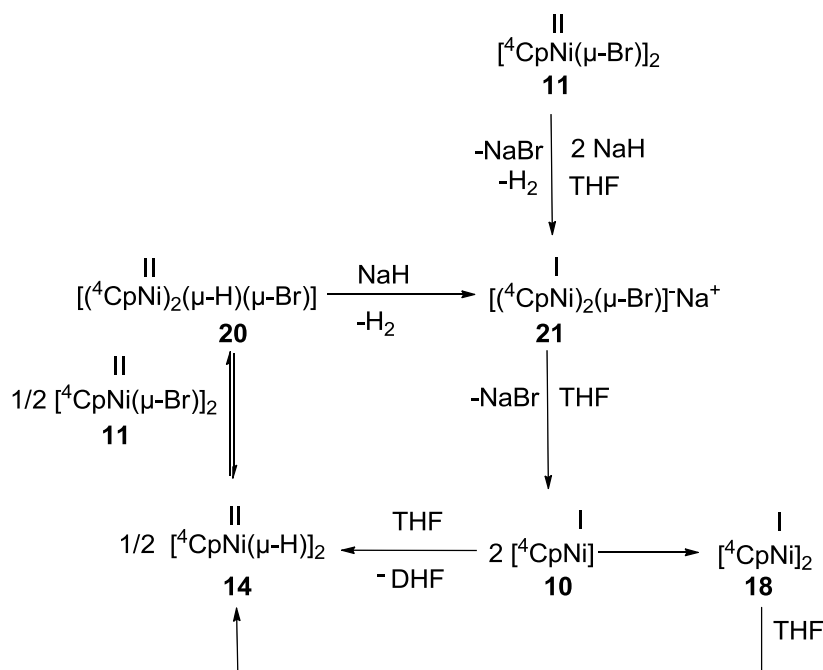
Abbildung 45: Reduktion von [⁴CpNiBr]₂ **11** mit NaH in THF innerhalb von 3 d.

Das Dihydrid [⁴CpNi(μ-H)]₂ **14** (dunkelblau gekennzeichnet) ist in der ersten Stunde nicht detektierbar, wird aber in den nächsten Stunden aufgebaut und erreicht nach 22 Stunden einen Anteil von 99 %. Ein Richtungswechsel beim Bromo-dinickelat [⁴CpNi]₂(μ-Br)]⁻Na⁺ (**21**, grün gekennzeichnet) nach 90 Minuten ist völlig normal: Das Material wird gebildet, erreicht nach 60 Minuten etwa 59 % und nach 90 Minuten ca. 68 % Anteil im Produktgemisch und reagiert dann weiter. Zum Zeitpunkt der höchsten Konzentration an **21** ist auch dessen Umwandlungsgeschwindigkeit in das Dihydrid hoch. Nach etwa einer Stunde werden ca. 2 % Anteil an [⁴CpNi]₂ **18** (pink gekennzeichnet) im Reaktionsgemisch detektiert. Dieser kleine Anteil bleibt bis zum Reaktionsende konstant. Die Isolierung von Octaisopropyldinickelocen **18** aus dieser Reaktionslösung dürfte damit nahezu unmöglich sein. Die möglicherweise einkernigen Zwischenprodukte „Neu 1“ und „Neu 2“ (siehe Kapitel 3.1.1 und 3.1.5) werden in der Natriumhydrid-Reaktion gar nicht beobachtet.

3.1.5.4 Hypothese zur Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** mit NaH in THF

Anhand der oben gezeigten Diagramme wurde eine Arbeitshypothese zur Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** mit Natriumhydrid in THF erstellt.

Der entscheidende Unterschied zur Pentan-Reaktion (siehe Kapitel 3.1.2.4 und 3.1.2.5) besteht vermutlich nicht nur darin, dass Natriumhydrid angewendet wird, sondern auch darin, dass THF viel schneller angegriffen wird als Pentan. Die Konzentration der einkernigen Ni(I)-Zwischenstufen bleibt unterhalb der Nachweisgrenze, deshalb werden sie nicht detektiert.



Schema 9: Der mögliche Mechanismus der Reaktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ mit NaH in THF.

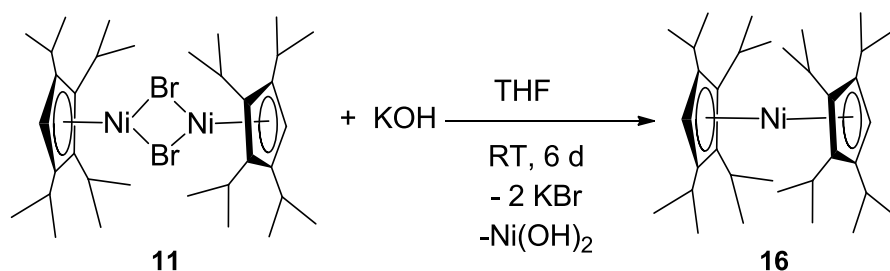
Schema 9 zeigt den möglichen Mechanismus dieser Reaktion. Bei der Zugabe von Natriumhydrid zur Ausgangsverbindung $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** entsteht Bromo-dinickelat(I) **21**. Vermutlich zerfällt der ionische Komplex $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})]^- \text{Na}^+$ **21** in Natriumbromid und zwei Äquivalente $[\text{}^4\text{CpNi}]$ **10**, die mit THF das Dihydrid **14** ergeben und nur zu einem kleinen Teil das Dinickelocen $[\text{}^4\text{CpNi}]_2$ **18** bilden. Die Dimerisierung zweier $[\text{}^4\text{CpNi(I)}]$ -Fragmente findet in THF kaum statt, weil die $[\text{}^4\text{CpNi(I)}]$ -Fragmente in niedriger Konzentration vorliegen und mit dem Lösungsmittel THF reagieren. Die Bildung des Dinickelocens ist nur eine Nebenreaktion. Da aber ein kleiner Anteil des Dinickelocens über mehrere Stunden detektiert werden konnte, ist diese Nebenreaktion für den Reaktionsmechanismus wichtig und muss beachtet werden. $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ **14** reagiert mit dem Dibromid-Edukt **11** zum $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Komplex **20**. Dabei kann dieser Schritt anscheinend nicht nur relativ langsam ohne jeglichen NaH-Einfluss

ablaufen (dies wurde durch Umsetzung des Dibromids **11** mit dem Dihydrid **14** in THF überprüft, siehe 3.1.10.4), sondern auch ziemlich schnell (möglicherweise als Radikalkettenreaktion) in Gegenwart von Natriumhydrid (siehe 3.1.10.3 und 3.4.5.2). Die Bildungsgeschwindigkeit von $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20** ist nach einer Anlaufphase hoch und nimmt ab, weil das Dibromid-Edukt **11** nach einer Stunde fast komplett umgewandelt wurde und die Konzentration des unmittelbaren Folgeprodukts **20** eine Stunde nach Reaktionsbeginn steil abfällt. Das Folgeprodukt $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20** kann bei weiterer Reaktion mit Natriumhydrid unter Wasserstoffentwicklung wieder in das Bromo-dinickelat(I) **21** übergehen. Somit wird der Zyklus geschlossen. Die Reaktion endet beim Dihydrid $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ **14**, sobald das Dibromid **11** verbraucht ist. Erst wenn kein Dibromid **11** mehr da ist, reagiert das Dihydrid $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ **14** nicht mehr weiter.

3.1.6 Octaisopropylnickelocen **16**

F. Zimmer beschrieb in seiner Arbeit die Entstehung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$ bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ **2** mit 13,12 Äquivalenten KOH in THF nach sechs Tagen [33].

Bei einer analogen Reaktionsführung mit $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ entstand nicht der erwartete Hydroxokomplex $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ **17**. Stattdessen wurde durch die Zersetzung des Eduktes das hellgrüne Octaisopropylnickelocen $[^4\text{Cp}_2\text{Ni}]$ **16** in 30 % Ausbeute und guter Reinheit erhalten. Die Verkürzung der Reaktionszeit auf 64 Stunden hat keine Verbesserung der Ausbeute gebracht. Dieser Komplex ist in allen gängigen Lösungsmitteln löslich.



Bei der Gewinnung vom Octaisopropylnickelocen **16** durch Zugabe von Na^4Cp zu $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$ in THF bei -20°C stieß *D. Saurens* [32] auf gewisse Schwierigkeiten, insbesondere bei der Isolierung und der spektroskopischen Charakterisierung. Es war *D. Saurens* nicht möglich, diesen Komplex kristallographisch zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit war es besonders wichtig, eine vollständige Zuordnung der NMR-Signale zu erhalten, um ganz sicher zu sein, dass es sich um $[^4\text{Cp}_2\text{Ni}]$ **16** handelt. Es ist dennoch gelungen, den Komplex **16** zu charakterisieren. Die entsprechenden NMR-Signalzuordnungen halfen bei der Spektreninterpretation und bei der Untersuchung der

Reduktionsreaktionen in THF und Pentan (siehe 3.1.1, 3.1.3) sowie in Tetradecan, Cyclohexan und Hexamethyldisiloxan (siehe Kapitel 3.1.9).

3.1.6.1 ^1H -NMR-Spektrum

Im Protonenspektrum von **16** wurden mehrere hoch- und tieffeldverschobene verbreiterte Signale detektiert (siehe Abbildung 46). Es war gut möglich, alle Signale zuzuordnen (siehe Tabelle 13).

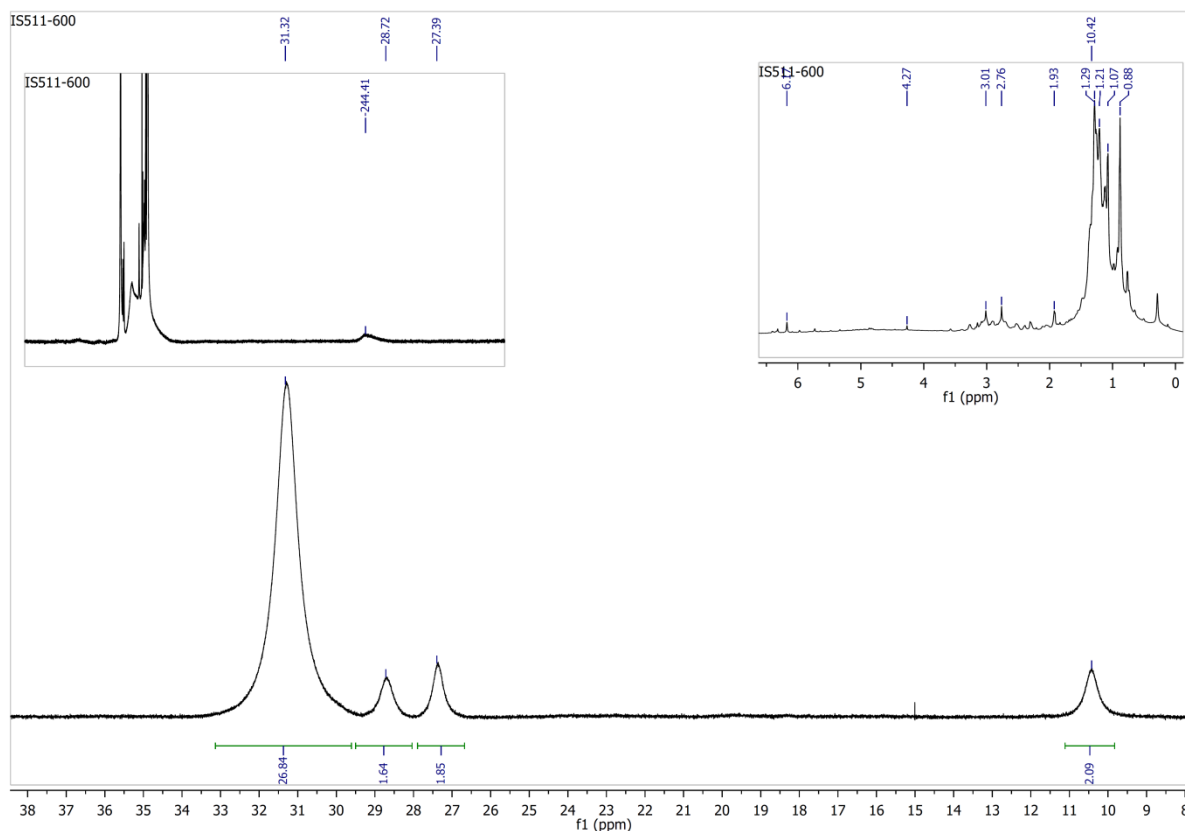
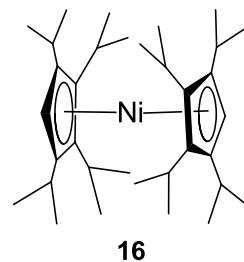


Abbildung 46: ^1H -NMR von **16** in C_6D_6 .

Durch π -Koordination an das Nickelatom liegen die Protonen des Cp/Cp'-Ringes im Vergleich zu σ -gebundenen Alkylgruppen bei hohem Feld vor. Bei -244,4 ppm wurde das Ringproton des ^4Cp -Ringes detektiert (siehe Tabelle 13). Vier breite Signale bei einer chemischen Verschiebung von 31,3 ppm, 28,7 ppm, 27,4 ppm und 10,4 ppm gehören eindeutig zu den Protonen der Isopropylgruppen des Cp-Ringes, jedoch ist es schwierig, eine Zuordnung von Methin- bzw. Methylgruppen zu treffen [76]. In den NMR-Spektren von **16** wurden Schwankungen der relativen Signalintensität beobachtet, besonders stark beim Signal bei 31,3 ppm. Diese Intensitätsschwankungen sollen später bei der Spektreninterpretation der Reaktionsgemische beachtet werden, die Octaisopropylnickelocen **16** als Nebenprodukt enthalten (siehe 3.1.9 und 3.1.11).

Tabelle 13: ^1H -NMR-Signale des Octaisopropylnickelocens **16** in C_6D_6 .

Verschiebung, ppm	Halbwertsbreite, Hz	Zuordnung
31,3	414	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
28,7	238	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
27,4	199	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
10,4	237	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
-244,4	9356	s, 1 H, ^4Cp -Ring-H



3.1.6.2 ESI-MS-Untersuchung

Im ESI-Massenspektrum von **16** in THF wurde der Molpeak bei $m/z=524,4$ selektiv detektiert.

Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}$ stimmt mit dem der isolierten Spezies überein. Die Intensität von Octaisopropylnickelocen **16** bei $m/z = 524,4$ beträgt in diesem Fall mehr als 90 %. Das gibt einen Hinweis darauf, dass der Komplex **16** nicht während der Messung gebildet wird, sondern als Hauptprodukt vorliegt. Somit bestätigt das ESI-Massenspektrum die Bildung von Octaisopropylnickelocen **16**.

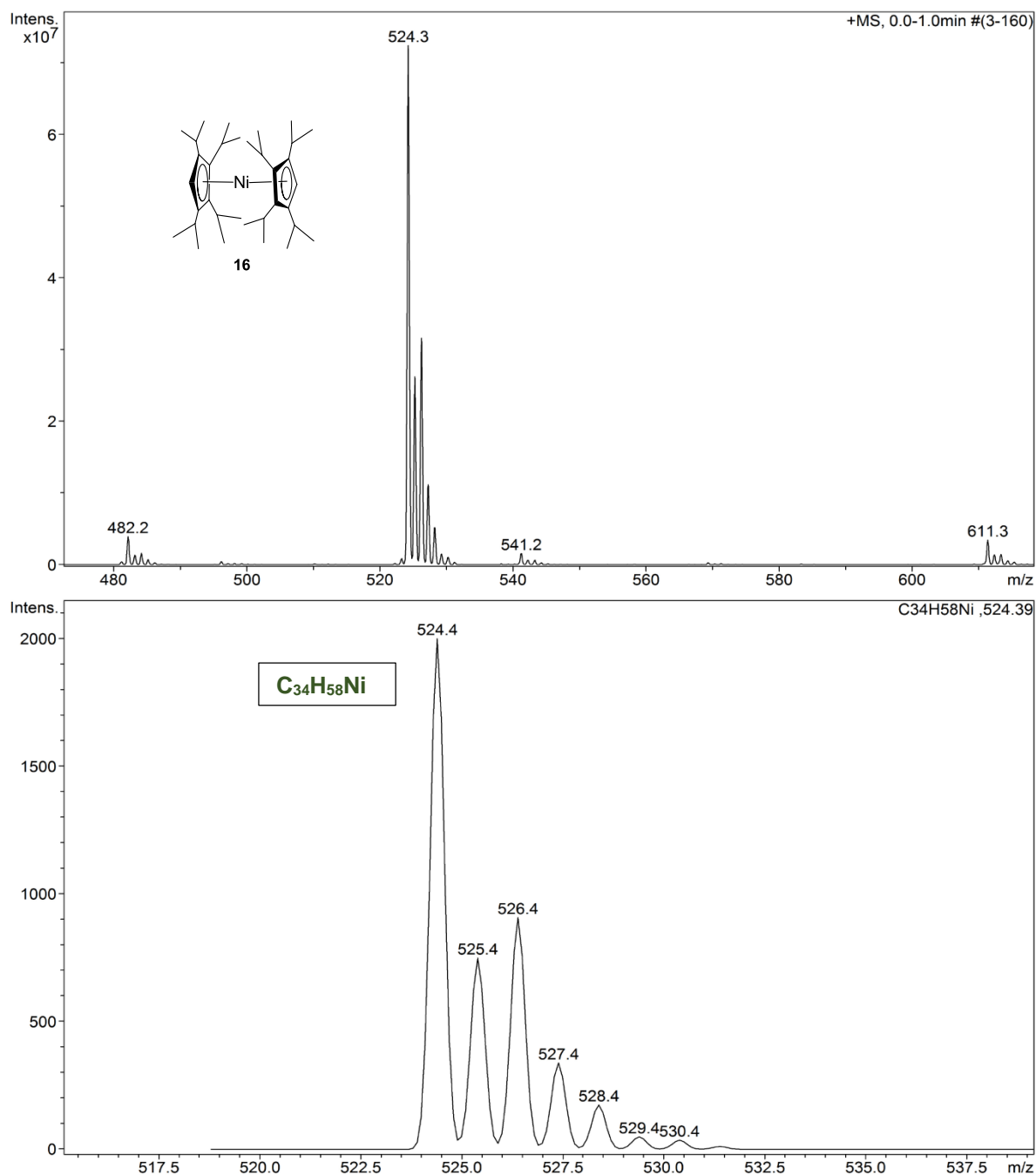


Abbildung 47: Das Isotopomerenmuster zur Formel C₃₄H₅₈Ni der isolierten (oben) und der simulierten (unten) Spezies stimmen überein.

3.1.6.3 Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalyse von **16** wurde freundlicher Weise von Prof. Dr. S. Harder von der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Durch Eindunsten der Pentanlösung in der Glovebox wurden hellgrüne Kristalle von **16** gewonnen. Die Struktur von Octaisopropylnickelocen **16** konnte bestätigt werden.

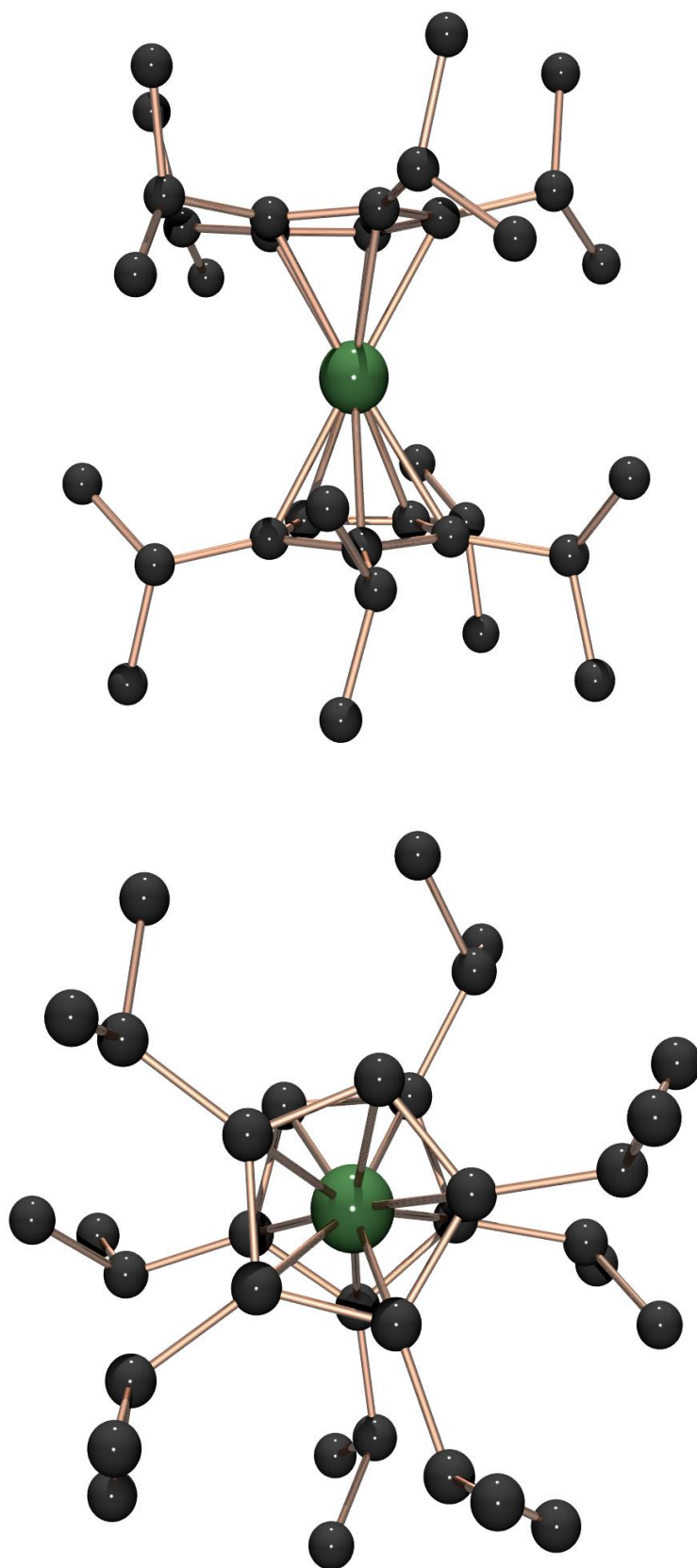


Abbildung 48: Struktur von $[^4\text{Cp}_2\text{Ni}]$ **16** im Kristall.

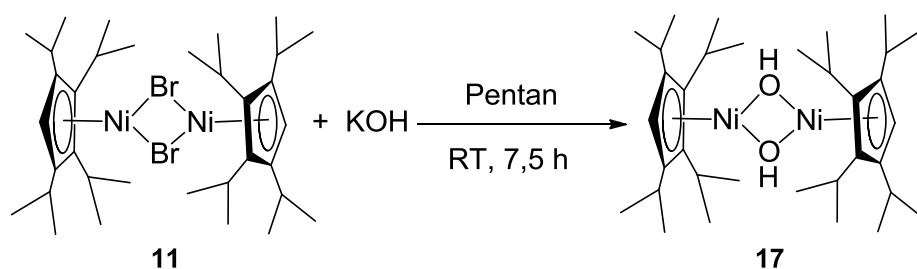
Die verfeinerte Kristallstruktur von **16** zeigt, dass Octaisopropylnickelocen **16** genauso wie $[4\text{CpNi}]^+$ [32] als bent sandwich mit einem $\text{Cp}_{\text{zent1}}\text{NiCp}_{\text{zent2}}$ -Winkel von $173,83^\circ$ (siehe Tabelle 14) im Gegensatz zu den Bis(tetraphenylcyclopentadienyl)-Komplexen von V, Cr, Co und Ni [91] vorliegt. Die beiden planaren ^4Cp -Ringe nehmen trotz ihrer sperrigen Substituenten eine ekliptische Anordnung zueinander ein.

Der Abstand zwischen dem Nickelatom und dem Cyclopentadienyl-Centroid beträgt $1,882 \text{ \AA}$ bzw. $1,880 \text{ \AA}$. Der $\text{Cp}_{\text{zent1}}\text{-Cp}_{\text{zent2}}$ -Abstand erreicht $3,757 \text{ \AA}$.

Tabelle 14: Ausgewählte Abstände und Winkel in **16**.

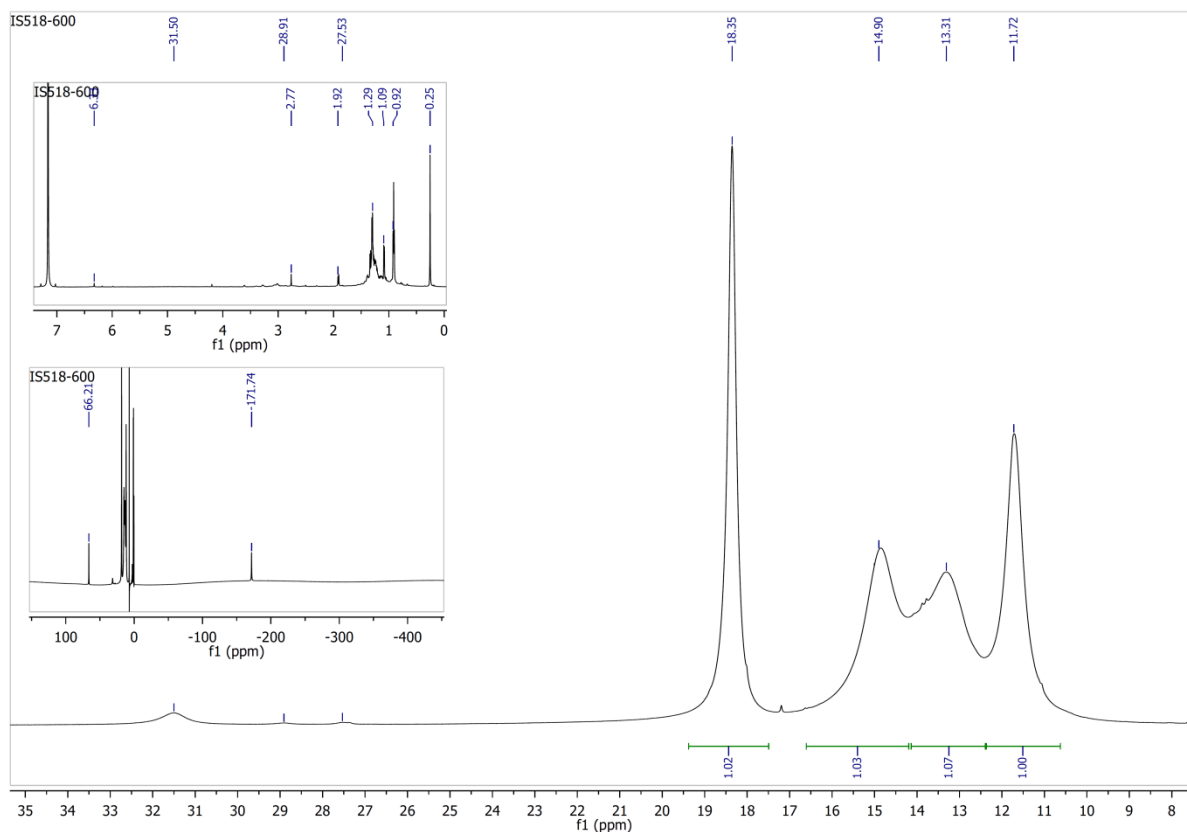
Abstände, \AA		Winkel, $^\circ$	
Ni1-Cp _{cent} (C1-C5)	1,880 bzw. 1,882	$\text{Cp}_{\text{zent1}}\text{NiCp}_{\text{zent2}}$	173,83
$\text{Cp}_{\text{zent1}}\text{-Cp}_{\text{zent2}}$	3,757		

3.1.7 Bis[(μ -hydroxo)(η^5 -tetraisopropylcyclopentadienyl)-nickel] **17**



Um den Hydroxokomplex $[\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ **17** zu erhalten, wurde die oben beschriebene Reaktion wiederholt, dabei wurden die Reaktionsbedingungen etwas geändert. Das THF wurde gegen Pentan getauscht und die Stoffmenge an Kaliumhydroxid wurde von 13,2 auf 10,0 Äquivalente gesenkt. Nach der Reaktionszeit von 7,5 h änderte das Reaktionsgemisch seine Farbe von rotbraun nach orangebraun und es konnte ein terrakottafarbener paramagnetischer $[\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ -Komplex **17** isoliert werden. Dieser Komplex ist in allen gängigen Lösungsmitteln löslich. Der Schmelzpunkt beträgt $148\text{-}149^\circ\text{C}$, bei 160°C tritt Zersetzung ein.

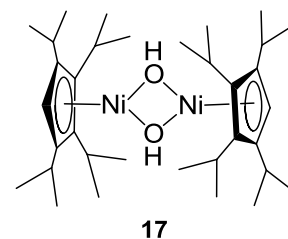
Die NMR- und ESI-Massenspektren zeigen ganz deutlich, dass bei dieser Reaktion im Vergleich zur im Kapitel 3.1.6 beschriebenen Reaktion in Tetrahydrofuran ein anderes Produkt entstanden ist.

3.1.7.1 ^1H -NMR-SpektrumAbbildung 49: ^1H -NMR von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH})_2]_2$ **17** in C_6D_6 .

Im ^1H -NMR-Spektrum von **17** wurden mehrere hoch- und tieffeldverschobene Signale detektiert (siehe Abbildung 49). Die Tabelle 8 zeigt die chemische Verschiebung und die Zuordnung der Signale.

Tabelle 15: Verschiebungen und die entsprechende Zuordnung im paramagnetischen Bereich des NMR-Spektrums von **17**.

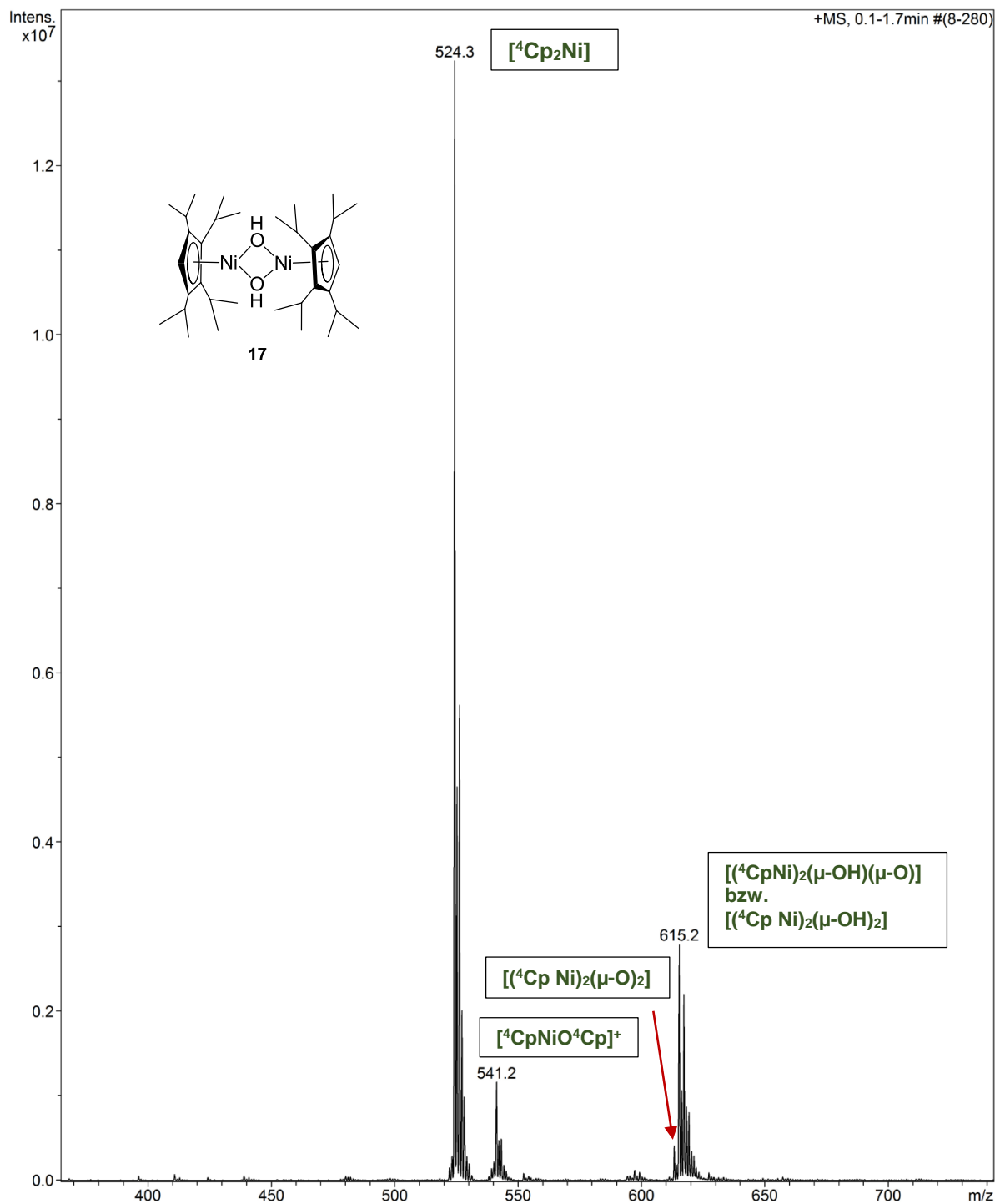
Verschiebung, ppm	Halbwertsbreite, Hz	Zuordnung
66,2	105	s, 1 ($\mu\text{-OH}$), hydroxoverbrückt
18,3	189	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
14,9	590	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
13,3	764	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
11,7	227	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
-171,7	343	s, 1 H, ^4Cp -Ring-H



Durch π -Koordination am Nickelatom liegen die Protonen des Cp/Cp'-Ringes im Vergleich zu σ -gebundenen Alkylgruppen bei hohem Feld vor, die chemische Verschiebung beträgt in dem Fall -171,7 ppm. Das Signal bei 66,2 ppm steht für die Resonanz des hydroxoverbrückten Protons. Vier breite Signale bei einer chemischen Verschiebung von 18,3 ppm, 14,9 ppm, 13,3 ppm und 11,7 ppm mit der Signalintensität 1:1:1:1 gehören eindeutig zu den Protonen der Isopropylgruppen des Cp-Ringes, jedoch ist es schwierig, eine Zuordnung zu Methin- bzw. Methylgruppen zu treffen [76].

Wie das NMR-Spektrum zeigt, ist die Konzentration des Octaisopropylnickelocens **16** in dieser Probe sehr gering (siehe Abbildung 49, die Signale zwischen 27 ppm und 32 ppm). Das ^1H -NMR-Spektrum belegt eine selektive Bildung von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ **17** bei dieser Reaktionsführung.

3.1.7.2 ESI-MS-Untersuchung

Abbildung 50: ESI-Massenspektrum von [4CpNi(μ-OH)]₂ **17** in THF.

Im ESI-Massenspektrum von [4CpNi(μ-OH)]₂-Komplex **17** wurden drei Signale beobachtet (siehe Abbildung 50). Das Signal des zweikernigen Hydroxo-Komplexes wurde bei m/z=615,2 detektiert. Die Abbildung 51 zeigt, dass es sich um eine Überlagerung der zwei Signale mit

$m/z=613,2$ (kleine Intensität) und $m/z=615,2$ handelt. Das simulierte Isotopomerenmuster stimmt mit dem der isolierten Spezies überein. Tabelle 16 zeigt die Zuordnung der Signale von **17**.

Tabelle 16: ESI-MS-Signale und die entsprechende Zuordnung der Signale des Hydroxokomplexes $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ **17**.

Produkt: $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ 17 ; $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{Ni}_2\text{O}_2$; exakte Masse: 616,33				
m/z der Messsignale	Intensität %	abgespaltene Fragmente	Zuordnung	exakte Masse
524,2	100	$[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Ni}]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}$	524,39
613,2	3,0	$[(\text{}^4\text{Cp Ni})_2(\mu\text{-O})_2]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{O}_2$	614,31
615,1	20,8	$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})]$ bzw. $[(\text{}^4\text{Cp Ni})_2(\mu\text{-OH})_2]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{O}_2\text{H}$ $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2(\text{OH})_2$	615,32 616,33
541,4	8,6	$[\text{}^4\text{Cp}_2\text{NiOH}]$ bzw. $[\text{}^4\text{CpNiO}^4\text{Cp}]^+$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{NiOH}$ $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{NiO}^+$	541,38 540,38

Die Spezies bei $m/z=615,2$ wird dem $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})]$ bzw. dem $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ – Komplex **17** zugeordnet.

Das Signal mit $m/z=613,2$ wird vom $m/z=615,2$ erzeugt, nachdem während der Messung ein bzw. zwei Protonen abgespalten wurden. Es wird dem $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-O})_2]$ zugeordnet. Die Spezies mit $m/z=541,4$ wird einem Kation der Zusammensetzung $[\text{}^4\text{CpNiO}^4\text{Cp}]^+$ zugeordnet. Vermutlich könnte diese durch Eliminierung eines NiOH-Fragments aus $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})]$ entstanden sein.

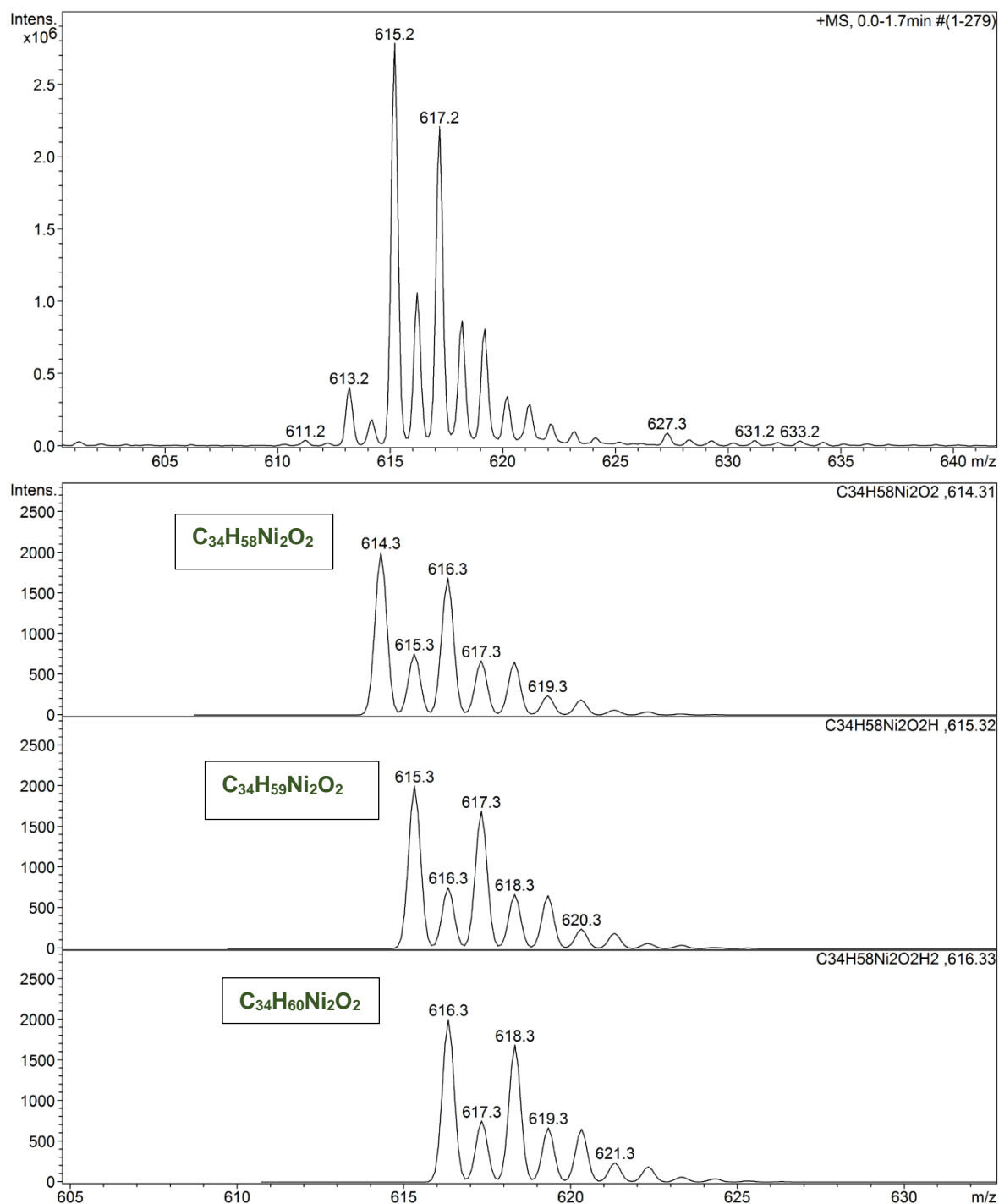


Abbildung 51: Die Isotopomerenmuster zu den Formeln C₃₄H₅₈Ni₂O₂H bzw. C₃₄H₅₈Ni₂(OH)₂ der isolierten (oben) und der simulierten (unten) Spezies stimmen gut überein.

Die Abbildung 52 zeigt die Fragmentierung von der Spezies mit $m/z=615,2$. Eine blaue Raute auf der ESI-MS Abbildung markiert die Massenzahl einer Spezies, die in einer Ionenfalle isoliert und hernach fragmentiert wurde. Bei der Fragmentierung entsteht das Signal mit

$m/z=597,2$, das dem $[^4\text{CpNi}]_2\text{O}$ zugeordnet wird. Das simulierte Muster (siehe Abbildung 52 unten) stimmt mit dem gemessenen überein.

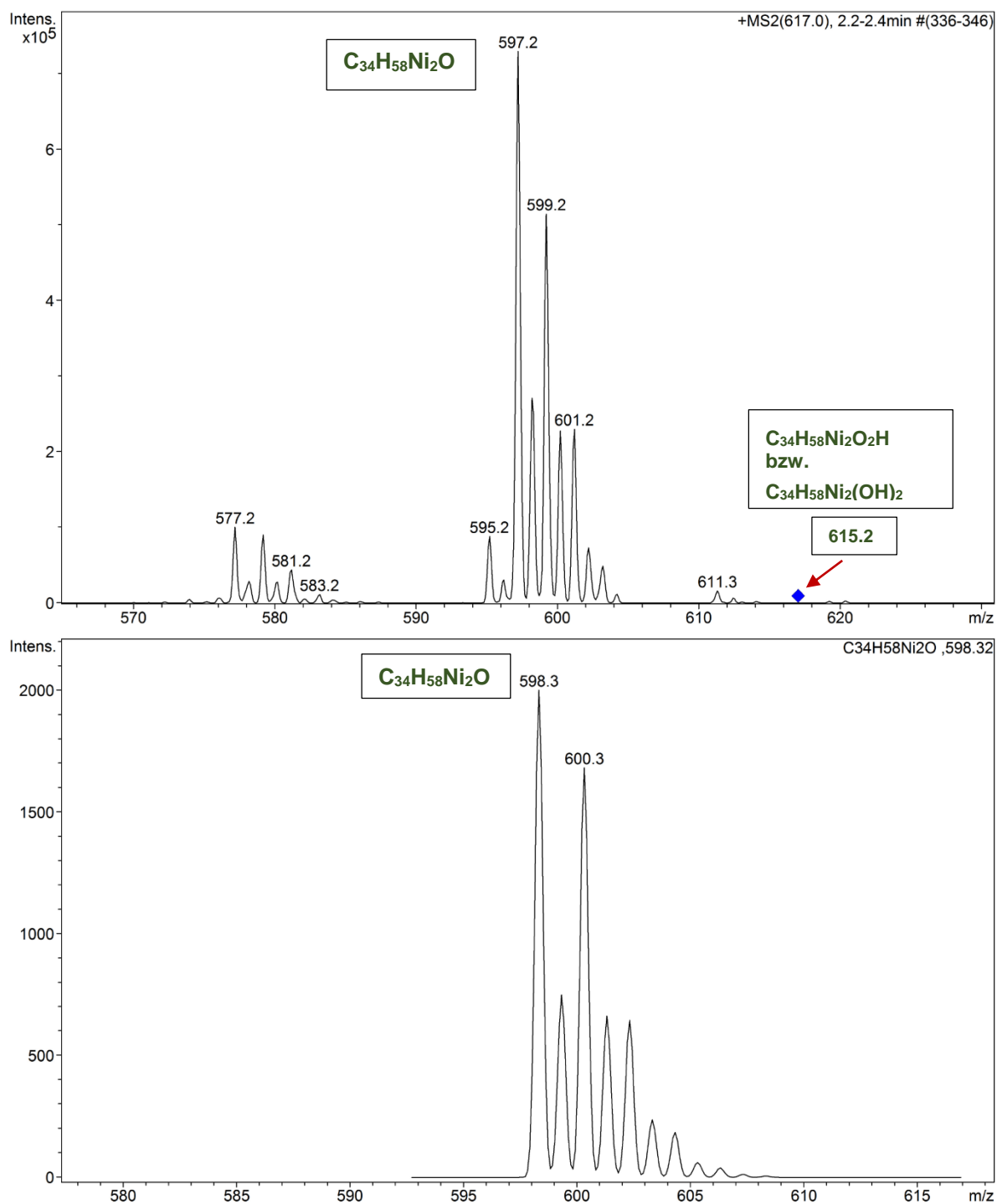


Abbildung 52: Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{O}$ (unten) stimmt mit dem durch Fragmentierung von $m/z=615,2$ entstandenen Spezies mit $m/z=597,2$ (oben) überein. Eine blaue Raute markiert das Signal einer zu fragmentierenden Spezies.

3.1.7.3 IR-Untersuchung

„Die Lage der (O-H)-Valenzschwingungsfrequenz wird seit langem als Kriterium und Maß für die Stärke von Wasserstoff-Brücken verwendet. Je stärker eine Wasserstoff-Brücke ist, umso länger ist die (O-H)-Bindung, umso tiefer die Schwingungsfrequenz und umso breiter und intensiver die Absorptionsbande. Die scharfe, freie „monomere“ Bande im Bereich 3650 cm^{-1} bis 3590 cm^{-1} kann in der Gasphase beobachtet werden sowie in verdünnter Lösung oder wenn solche Faktoren wie sterische Hinderung die Wasserstoff-Brücke unmöglich machen. Reine Flüssigkeiten, Kristalle und viele Lösungen zeigen nur die breite, „polymere“ Bande im Bereich 3600 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1} “ [85].

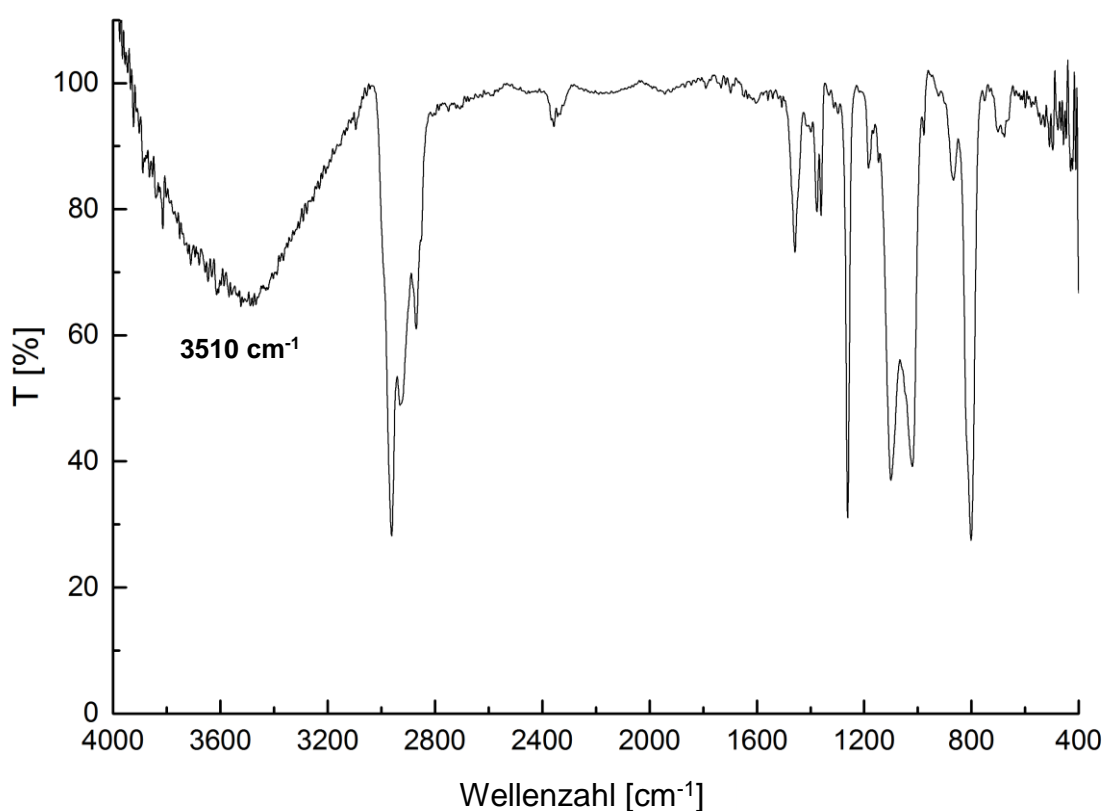


Abbildung 53. IR-Untersuchung von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ -Komplex **17**.

Die IR-Untersuchung bestätigt die Entstehung des $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ -Komplexes **17**. Im Infrarotspektrum vom $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ -Komplex **17** wurden die C-H-Valenzschwingungen der Isopropylgruppen am Cp-Ring, C=C-Valenzschwingungen des Fünfrings und C-H-Deformationsschwingungen von einem isolierten Ringproton beobachtet. Die ausführliche Diskussion ist in Kapitel 3.1.1.3 zu finden. Außerdem wurde auch die Bande der Hydroxo-Brücken detektiert. Die Frequenz dieser breiten Absorptionsbande ist relativ hoch,

sie liegt bei $\bar{\nu}=3510\text{ cm}^{-1}$. Diese Wellenzahl für die (OH)-Valenzschwingung stimmt mit in der Literatur [85] beschriebenen Werten sehr gut überein.

3.1.7.4 Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalyse von **17** wurde freundlicherweise von Dr. D. Kratzert (AK Krossing) von der Universität Freiburg durchgeführt.

Zur Strukturanalyse taugliche orangegelbe Nadeln von **16** konnten in einem Druckschlenkrohr aus der gesättigten Pentanlösung bei 3°C gewonnen werden.

Der Strukturplot von **17** (siehe Abbildung 54) zeigt einen symmetrischen Zweikernkomplex mit verbrückenden Hydroxoliganden. Der Abstand zwischen dem Nickelatom und dem Cyclopentadienyl-Centroid beträgt 1,791 Å (siehe Tabelle 17). Damit unterscheidet sich der Abstand nicht von dem Abstand des Nickelatoms zum Cp-Centroid bei dem analogen bromidoverbrückten Komplex **2** (1,788 Å) [34] und liegt im typischen Bereich für dimere Nickel(II)-Verbindungen [33], [32].

Tabelle 17: Ausgewählte Abstände und Winkel in **17**.

Abstände, Å		Winkel, °	
Ni1-Cp _{cent} (C1-C5)	1,791	Cp _{cent} 1Ni1Ni2	179,19
Ni1...Ni2	3,049	Ni1O1Ni2	103,80(5)
Cp _{cent} 1Ni1Ni2	6,631	O1Ni1O1	76,20(5)
Ni1O1	1,9421(0)	Cp _{cent} 1Ni1O1	141,59
Ni1O2	1,9318(1)	Cp _{cent} 1NiO2	142,19
O1O2	2,390	O1Ct3(Ni1O1Ni2O2)O2	180,0

Der Ni1...Ni2 Abstand ist erwartungsgemäß kürzer als im [⁴CpNi(μ-Br)]₂ (3,41 Å) und beträgt 3,049 Å.

Bindungslängen zwischen dem Nickel und den beiden Bromidoliganden betragen 2,432(2) Å und 2,385 Å bzw. 2,401 Å und 2,444(2) Å [34], während der Ni-OH-Abstand bei Verbindung **17** wesentlich kürzer ist und 1,932 bzw. 1,942 Å beträgt. Die Hydroxobrücken sind symmetrisch, der Ni1O1Ni2-Winkel beträgt 103,80(5)°. Der Vierring Ni1O1Ni2O2 ist planar.

Die beiden planaren Cp-Ringe von [⁴CpNi(μ-OH)]₂ liegen nahezu parallel zueinander, der Winkel beträgt 179,12°. Die Draufsicht auf **17** veranschaulicht eine gestaffelte Anordnung der beiden ⁴Cp-Liganden des Cp-Rings zueinander.

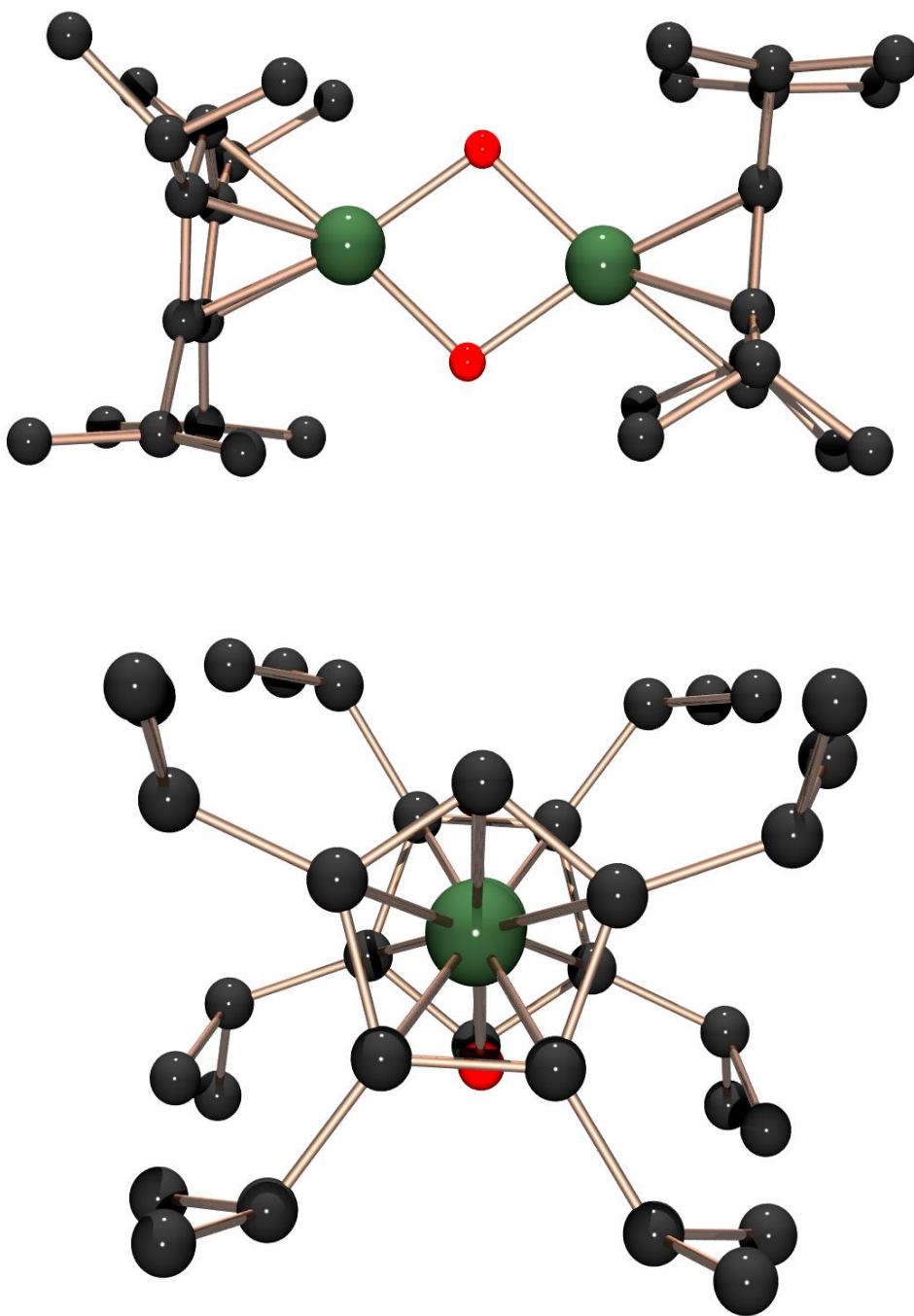


Abbildung 54: Struktur von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ **17** im Kristall.

3.1.8 Paramagnetische Produkte und Nebenprodukte bei der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11**

Alle in Kapitel 3.1 aufgetauchten NMR-Signale paramagnetischer Produkte und Nebenprodukte bei der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** sind in der Tabelle 18 aufgelistet.

Mit grüner Farbe sind gut charakterisierte Verbindungen und mit gelb noch nicht vollständig charakterisierte gekennzeichnet. Bei den rot markierten handelt es sich um unbekannte Verbindungen, zu deren Zusammensetzung bislang nur spekuliert werden kann.

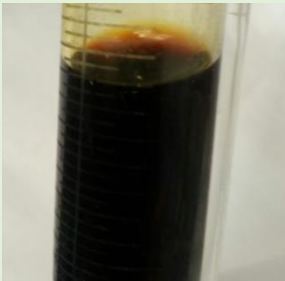



gut charakterisiert

nicht vollständig
charakterisiert

spekulativ

Tabelle 18: ^1H -NMR-Signale der Produkte und Nebenprodukte bei der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$

Komplex	Verschiebung im NMR, ppm	Komplex	Verschiebung im NMR, ppm
$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ 11	33,5 26,0 18,3 13,7 -29,2	$[\text{}^4\text{CpNi}]_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})$ 20	31,5 29,6 23,2 14,5 -34,3 -261,0 bis -263,9
$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ 14 	66,1 19,9 14,1 13,4 10,2 -154,4	$[\text{}^4\text{CpNi}]_2(\mu\text{-Br})\text{-Na}^+$ 21	29,6 18,3 11,9-12,1 9,5 -21,1 bis -23,4 -141,7
$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ 17 	31,7 18,4 14,8 11,7 -171,7	$[\text{}^4\text{CpNi}]_2$ 18	29,2 27,8 18,5 11,8 -172,6
$[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Ni}]$ 16	31,3 28,7 27,4 10,5 -244,7	$[\text{}^4\text{CpNi}(\text{H})_2]$ 22	33,3 28,6 16,8 20,1 -23,3 -233,2
$[\text{}^4\text{CpNi}(\text{Br})]\text{-Na}^+$ 23	31,9 12,0 11,1 8,3 -27,1 122,6		

3.1.9 Reduktion von $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in Tetradecan, Cyclohexan und Hexamethyldisiloxan

Die bei der Reduktion mit Na_3Sb_7 entstehende reaktive monomere Zwischenstufe $[(^4\text{CpNi(I)})]$ (siehe Kapitel 3.1.2.5, 0) liegt in niedriger Konzentration vor. Das Dinickelocen **18** kann sich nur dann bilden, wenn zwei $[(^4\text{CpNi(I)})]$ -Fragmente zusammenkommen.

Die Dimerisierung zweier $[(^4\text{CpNi(I)})]$ -Fragmente findet in Pentan kaum statt, weil die $[(^4\text{CpNi(I)})]$ -Fragmente in niedriger Konzentration vorliegen und mit dem Lösungsmittel Pentan reagieren. Das $[(^4\text{CpNi(I)})]$ -Fragment kann vermutlich ein H^\cdot -Radikal aus dem Lösungsmittel abstrahieren oder das Lösungsmittel oxidativ addieren (siehe Schema 8 und Kapitel 3.1.2.5).

Da bei der Reduktion von $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 Pentan angegriffen wurde, musste das Lösungsmittel gewechselt werden. Durch Variation des Lösungsmittels wurde versucht, selektiv Dinickelocen **18** zu erhalten.

Tetradecan wurde als Lösungsmittel größerer Kettenlänge und daher niedrigerer Methylgruppen-Konzentration im Vergleich zu Pentan ausgesucht. In diesem Lösungsmittel kommen zwei Methylgruppen auf zwölf Methylengruppen. Bei dieser Auswahl spielte auch die im Vergleich mit Pentan/Penten bessere Detektionsmöglichkeit des Tetradecan/Tetradecen-Gemisches im Gaschromatogramm eine gewisse Rolle.

Das sterisch nicht besonders gehinderte Hexamethyldisiloxan wurde ebenfalls getestet, weil das Si-Nachbaratom den elektronischen Charakter der Methylgruppen verändert.

Cyclohexan wurde verwendet, weil es keine Methylgruppen besitzt. Das Produktgemisch wurde NMR-spektroskopisch in C_6D_{12} untersucht. Dieses inerte Lösungsmittel wurde von *P. Watson* [92] beim Studium der Reaktivität des extrem reaktiven Methylkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{LuCH}_3]$ eingesetzt. Dieser Komplex metalliert z. B. H_2 und Benzol und greift sogar Methan in einer Austauschreaktion an, reagiert aber nicht mit Cyclohexan.

Das eigene Experiment hat gezeigt, dass die Bildung von Dihydrid **14** in Tetradecan, Cyclohexan und Hexamethyldisiloxan deutlich zurücktritt. Statt des erwarteten Dinickelocens **18** wird jedoch vermehrt Octaisopropylnickelocen **16** gebildet (siehe 3.1.9).

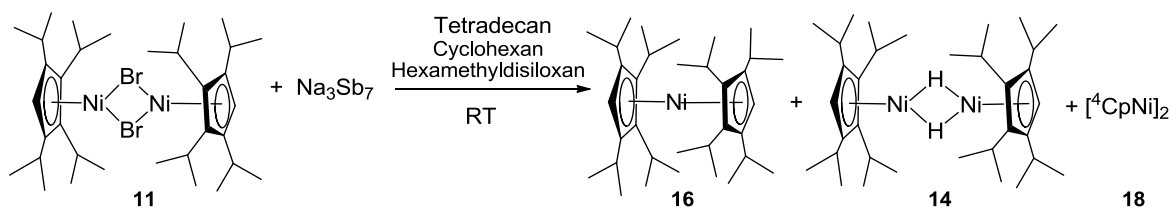


Tabelle 19 vergleicht die Zusammensetzung der Produktgemische nach der Reduktion von $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in den genannten Lösungsmitteln. Die angegebenen Stoffmengenanteile (als Molenbrüche angegeben) wurden aus den Integralen der NMR-Spektren abgeleitet. Dabei wurden die Anteile auf die Cp-Liganden bezogen und z. B. ein $[(^4\text{Cp}_2\text{Ni})]$ -Molekül **16** genauso gerechnet wird wie ein $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-H}))_2]$ -Molekül **14**. Dafür sprechen zwei Gründe: Wir messen nicht Nickelatome, sondern die Integrale der Signale der Cp-Liganden und wir sehen im NMR auch keine Spur der verlorenen Nickelatome, aber wir sehen die gesamte Menge der Cp-Liganden, die ja in jeder Form löslich bleiben und Signale ergeben.

Die NMR-Spektren sind im Anhang B4-B6 dokumentiert.

Tabelle 19: Vergleich der Reaktionsverläufe bei der Reduktion von $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 .

Reaktion	Produktgemisch
$[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ 11 mit Na_3Sb_7 in Pentan, 3 d	$[(^4\text{CpNi})_2] + [(^4\text{CpNi}(\mu\text{-H}))_2]$ 0,04 : 0,96
$[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ 11 mit Na_3Sb_7 in Tetradecan, 14 d	$[(^4\text{CpNi})_2] + [(^4\text{CpNi}(\mu\text{-H}))_2] + [(^4\text{Cp}_2\text{Ni})]$ 0,05 : 0,16 : 0,79
$[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ 11 mit Na_3Sb_7 in Cyclohexan, 5 d	$[(^4\text{CpNi})_2] + [(^4\text{CpNi}(\mu\text{-H}))_2] + [(^4\text{Cp}_2\text{Ni})] + \text{andere}$ 0,04 : 0,32 : 0,32 : max. 0,32
$[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ 11 mit Na_3Sb_7 in Hexamethyldisiloxan, 8 d	$[(^4\text{CpNi})_2] + [(^4\text{CpNi}(\mu\text{-H}))_2] + [(^4\text{Cp}_2\text{Ni})]$ 0,06 : 0,19 : 0,75

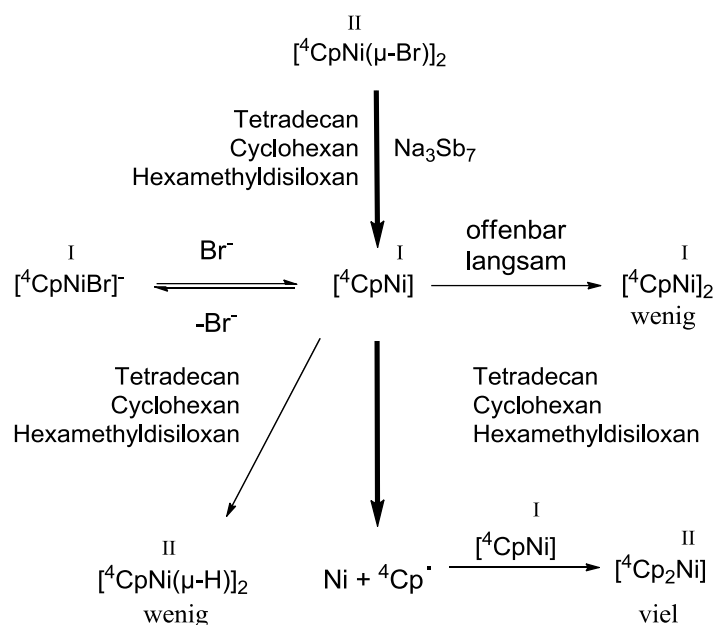
Wie man sehen kann, sind die oben genannten Lösungsmittel für die selektive Gewinnung des Dinickelocens **18** durch Reduktion von $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 ungeeignet. Spätere Erkenntnisse (siehe Kapitel 3.1.11) lassen vermuten, dass sie geeignet sein könnten, wenn das Dinickelocen durch Behandlung von $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})\text{Ni}^4\text{Cp})]$ mit einer Base hergestellt wird.

Bei der Reaktion in Cyclohexan erreicht das Verhältnis von $[(^4\text{Cp}_2\text{Ni})]$ -Komplex **16** : Dihydrid **14** : Dinickelocen **18** im Vergleich zu dem Ansatz in Tetradecan und Hexamethyldisiloxan 0,32 : 0,32 : 0,04, jedoch wurden nach 5 Tagen noch Nebenprodukte detektiert, welche nicht zugeordnet werden konnten und maximal einen Anteil von 0,32 erreichten. Das veränderte Produktbild und die Tatsache, dass das Cyclohexan keine Methylgruppen besitzt, liefern Hinweise, dass bei der Reduktion in Cyclohexan andere Vorgänge ablaufen als in den anderen Lösungsmitteln. Es wäre denkbar, dass in Abwesenheit von Methylgruppen radikalische Reaktionen beobachtet werden. Vermutlich ist die Abstraktion von H-Atomen aus Alkyl- CH_2 -Gruppen langsamer als ein Angriff an einer Methylgruppe, weshalb diese Reaktivität in

Pentan nicht in merklichem Umfang abläuft. In Cyclohexan kann der schnellere Angriff an einer Methylgruppe nicht stattfinden, deshalb zeigen die hochreaktiven Intermediate hier eine andere Reaktion. Genaue Untersuchungen sind hier noch notwendig.

Wie kommt es dazu, dass statt der Reaktionsoptimierung bei den reduktiven Bedingungen so viel Octaisopropylnickelocen gebildet wird?

Zur Bildung von Octaisopropylnickelocen während diesen Reduktionen wurde eine Arbeitshypothese entwickelt (siehe Schema 10).



Schema 10: Die Arbeitshypothese des Reaktionsverlaufes in den oben genannten Lösungsmitteln.

Die Reaktion beginnt ebenso wie in Pentan, der Unterschied ergibt sich erst bei den reaktiven einkernigen Zwischenstufen. Dieses Schema beginnt deshalb beim Gleichgewicht $[\text{CpNi}] = [\text{CpNiBr}]^-$.

Die bei der Reduktion mit Na₃Sb₇ entstehende reaktive monomere Zwischenstufe $[\text{CpNi(I)}]$ **10** kann mit Pentan rasch, mit den drei anderen Lösungsmitteln nicht so leicht zum zweikernigen Dihydrid abreagieren, da **10** mit diesen nur langsam zum Hydrid reagiert.

Der einkernige Halbsandwich $[\text{CpNi(I)}]$ **10** ist möglicherweise kurzlebig, liegt nur in niedriger Konzentration vor und zerfällt anscheinend in Abwesenheit einer geeigneten Hydridquelle in Nickel und ein Tetraisopropylcyclopentadienyl-Radikal. Dieses ist nun längerlebig und kann mit einem $[\text{CpNi(I)}]$ – Fragment **10** das Octaisopropylnickelocen **16** bilden.

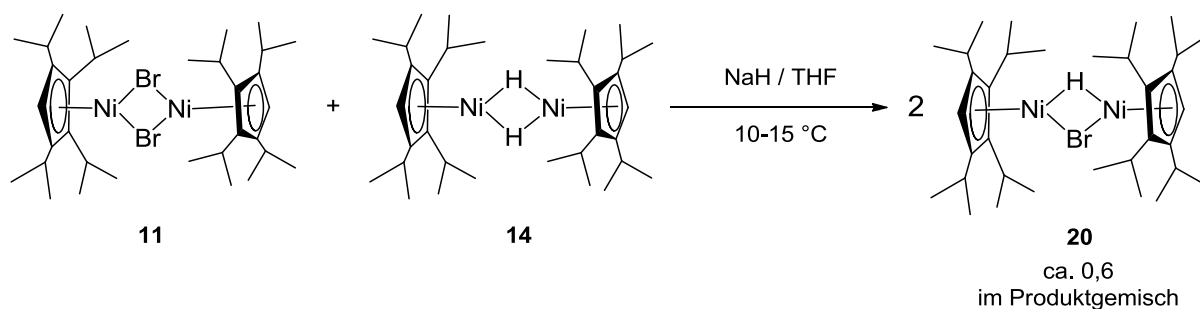
Die Geschwindigkeit der Bildung des Dinickelocens durch Dimerisierung von $[\text{}^4\text{CpNi(I)}]$ ist sehr niedrig, weil sich zwei Fragmente begegnen müssen, die nur in sehr niedriger Konzentration vorliegen und möglicherweise nur eine begrenzte Lebensdauer aufweisen. So zerfällt ein $[\text{}^4\text{CpNi(I)}]$ -Monomer **10** zu elementarem Nickel und einem ${}^4\text{Cp}^\bullet$ -Radikal, das eine längere Lebensdauer hat und durch die Reaktion mit $[\text{}^4\text{CpNi(I)}]$ **10** das Octaisopropylnickelocen **16** bilden kann.

Anscheinend muss das $[\text{}^4\text{CpNi(I)}]$ -Fragment zusätzlich stabilisiert werden, um dessen Lebensdauer zu verlängern und die nachfolgende Dimerisierung zu $[\text{}^4\text{CpNi}]_2$ **18** zu ermöglichen. Da der $[\text{}^4\text{CpNi(I)}]$ -Komplex **10** eine weiche Lewis-Säure ist, wäre es denkbar, ihn mit einer weichen Lewis-Base wie z. B. Iodid oder eventuell Phosphan zu stabilisieren. Ein alternativer Weg über eine während der Reduktion entstehende Zwischenstufe könnte auch erfolgversprechend sein.

So muss nach einem anderen Weg gesucht werden, um das Dinickelocen **18** mit größerer Selektivität und in besserer Ausbeute zu gewinnen.

3.1.10 Das Bromid-Hydrid $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20**

Nach dem misslungenen Versuch, die Reaktionsbedingungen durch Lösungsmittelaustausch zu optimieren, wurde überlegt, das Dinickelocen **18** über eine $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Zwischenstufe **20** zu erhalten.



Beim Zutropfen einer Lösung des Edukts **11** zu einer Lösung des Dihydrids **14** in THF in Gegenwart von Natriumhydrid (3,2 Äq) bei $+10\text{-}15^\circ\text{C}$ innerhalb von 130 Minuten entstand eine braungrünliche Lösung. Die Reaktion wurde abgebrochen, als das Reaktionsgemisch seine Farbe von orangebraun nach grünlich änderte, was mit der Entstehung des Dinickelat-Komplexes **21** zusammenhängt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels und anschließender Pentanextraktion wurde ein braungrünlicher, teeriger Feststoff in 88 % Ausbeute erhalten.

Nach der Kristallisation aus Pentan bei 3° C wurde der gewünschte hellorangefarbene Feststoff, ein $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Komplex **20**, erhalten. Das Eindunsten der Pentanlösung in der Glovebox lieferte orangefarbene, dünne Nadeln.

3.1.10.1 ^1H -NMR-Spektrum

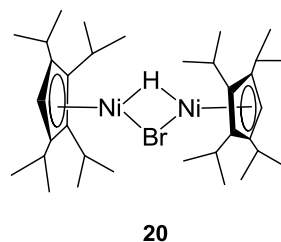
Im ^1H -NMR-Spektrum des rohen Produktgemisches wurden mehrere hoch- und tieffeldverschobene Signale detektiert, was den paramagnetischen Charakter der Reaktionsprodukte unterstreicht. Aus einer Anzahl von ^1H -NMR-Spektren von konnten die Signale von **20** ermittelt werden (siehe Anhang B7 und Tabelle 20). Das Stoffmengenverhältnis wird als Molenbruch angegeben.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte, dass das Reaktionsgemisch noch ca. 0,17 $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ und ca. 0,21 $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-H}))_2]$ enthielt, sowie ca. 0,02 Dinickelat $[(^4\text{CpNi})_2\text{Br}]^-$ und mindestens 0,60 $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20**.

Da die dünnen Nadeln bei einem erfolglosen Versuch zur Anfertigung einer Strukturanalyse von $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20** verwendet wurden, war die wiederholte Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums nicht möglich. Es war jedoch gut möglich, alle ^1H -NMR-Signalen von $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20** zuzuordnen. Die entsprechende chemische Verschiebung und Zuordnung der Signale zeigt die Tabelle 20.

Tabelle 20: Verschiebungen und die entsprechende Zuordnung von **20**.

Verschiebung, ppm	Halbwertsbreite, Hz	Zuordnung
14,47	407	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
23,56	393	br, , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
29,57	177	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
31,89	230	br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
-34,32	203	s, 1 H, Hydridobrücke
-263,94	370	s, 1 H, ^4Cp -Ring-H



Durch π -Koordination an das Nickelatom liegen die Protonen des Cp/Cp'-Ringes bei hohem Feld vor. Bei -263,94 ppm wurde das Ringproton des ^4Cp -Ringes detektiert. Das Signal bei -34,32 ppm steht für die Resonanz des verbrückenden Hydrido-Liganden. Vier breite Signale bei einer chemischen Verschiebung von 14,47 ppm, 23,56 ppm, 29,57 ppm und 31,89 ppm wurden den Protonen der Isopropylgruppen zugeordnet. Es ist jedoch schwierig, eine Aussage bzgl. der Angehörigkeit dieser oder jener Signale zu Methin- bzw. Methylgrup-

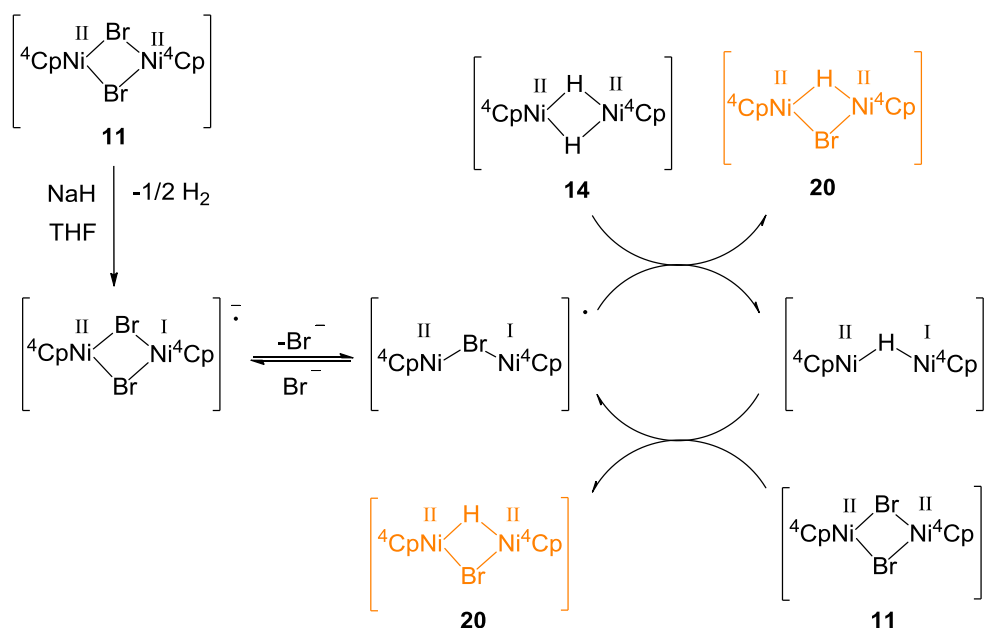
pen zu treffen [76]. Da der paramagnetische Komplex **20** breite Signale ergibt und Überlagerungen mit den Signalen anderer Produkte auftreten, konnten die Intensitäten nicht sehr genau ermittelt werden.

3.1.10.2 ESI-MS-Untersuchung

Im ESI-Massenspektrum der auskristallisierten Verbindung **20** wurden Signale mit m/z 524,4 (77,5 %), 541,4 (21 %) und 627,4 (1,5 %) detektiert, die dem $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Ni}]$ und einer oxidierten Verbindung mit der Formel $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{NiO}]$ zugeordnet werden konnten. Bei dem Signal mit $m/z=627,4$ konnte keine Zuordnung getroffen werden.

Das ESI-MS konnte keine deutliche Aussage bzgl. der Entstehung des Komplexes $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20** liefern.

3.1.10.3 Hypothese der Entstehung von $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Komplex **20** mit NaH in THF



Schema 11: Radikalkettenreaktion zur Entstehung von $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Komplex **20** mit NaH in THF.

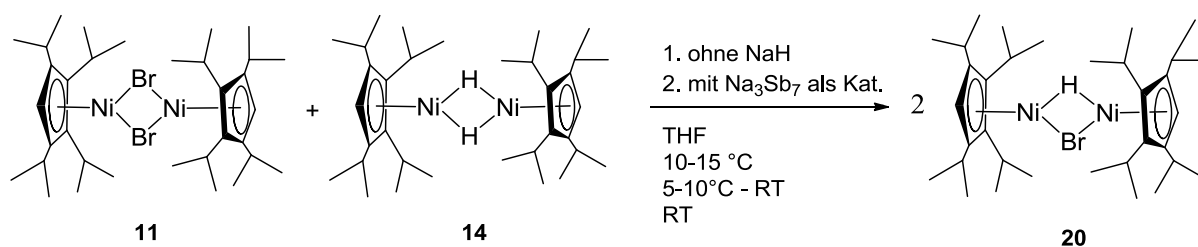
Schema 11 zeigt eine Hypothese zur Entstehung des Komplexes $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20** mit Natriumhydrid in THF während einer Radikalkettenreaktion.

Die Reaktion wird durch die Abgabe eines Elektrons des Hydrid-Anions an das Dibromid $[(\text{}^4\text{CpNi})(\mu\text{-Br})_2]$ **11** gestartet. Unter Reduktion eines Nickelatoms entsteht das Radikalanion $[(\text{}^4\text{CpNi}(\text{II}))_2(\mu\text{-Br})_2\text{Ni}(\text{I})\text{}^4\text{Cp}]^\bullet$, das durch Eliminierung eines Bromid-Anions das Radikal

$[(^4\text{CpNi(II)})(\mu\text{-Br})\text{Ni(I)}^4\text{Cp}]^{\cdot -}$ bilden kann. Dieses Radikal kann mit dem Hydrid **14** das gewünschte Bromid/Hydrid $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20** und den radikalischen Zweikernkomplex $[(^4\text{CpNi(II)})(\mu\text{-H})\text{Ni(I)}^4\text{Cp}]^{\cdot -}$ mit einer Hydridobrücke bilden, der seinerseits ein Bromatom der Ausgangsverbindung **11** abstrahiert und dabei ebenfalls in das Bromid/Hydrid $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20** umgewandelt wird. So schließt sich der Reaktionszyklus mit der Nachlieferung des gewünschten $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20** aus dem Dihydrid **14** und dem Dibromid **11**.

Wie die weiteren Untersuchungen mit $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **4** zeigen, läuft diese Reaktion bei Raumtemperatur ziemlich rasch ab (siehe 3.4.5.2).

3.1.10.4 Optimierungsversuche zur Herstellung von $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20**



Es wurden Versuche unternommen, um die $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Zwischenstufe **20** durch Zutropfen einer Lösung des Edukts **11** zu einer Lösung des Dihydrids **14** in THF in der Abwesenheit von Natriumhydrid, sowie mit der Zugabe von der katalytischen Menge von Na_3Sb_7 (0,1 Äq) zu erhalten. Die Tabelle 21 zeigt den Anteil von $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Komplex **20** im Produktgemisch bei diesen Experimenten und den Vergleich mit den in Kapitel 3.1.10 und 3.1.11 beschriebenen Experimenten. Das Stoffmengenverhältnis wird als Molenbruch angegeben. Die Ergebnisse hängen anscheinend mit den Reaktionsbedingungen zusammen. Dabei könnte es sich auch um eine Gleichgewichtsreaktion handeln. Genaue Untersuchungen sind notwendig.

Tabelle 21: Optimierungsversuche zur Herstellung von $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Komplex **20**.

Edukte	Reaktionszeit	Reaktions-temperatur	Anteil* von $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$
11 + 14 in THF	2,2 h	10-15 °C	0,06
11 + 14 in THF	4,3 h	5-10 °C bis RT	0,14
11 + 14 in THF (Kapitel 3.1.11)	0,1 h	RT	0,25
11 + 14 + Na_3Sb_7 als Kat. in THF	4 h	RT	0,40
11 + 14 + Na_3Sb_7 als Kat. in THF	36 h	RT	0,50
11 + 14 + NaH (3,2 Äq) in THF (Kapitel 3.1.10)	2,2 h	10-15 °C	0,60

* das Stoffmengenverhältnis wird als Molenbruch angegeben

Die Experimente zeigten, dass die besten Ergebnisse in Anwesenheit von Natriumhydrid erreicht wurden. Der Anteil von Komplex **20** erreichte in dem Fall ca. 0,6 (siehe Kapitel 3.1.10).

Für die Entstehung der $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Zwischenstufe **20** in THF in Abwesenheit von Natriumhydrid ist Raumtemperatur am besten geeignet. Schon nach sechs Minuten in THF ohne Reduktionsmittel erreicht der Anteil von **20** im Produktgemisch mindestens 0,25 (siehe Kapitel 3.1.11).

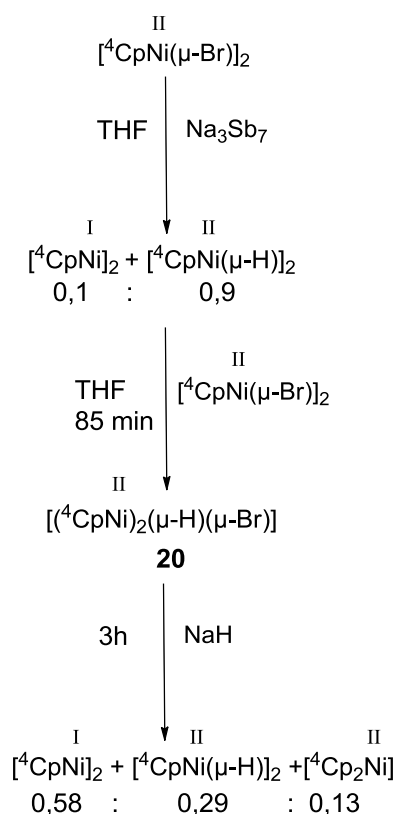
Nach der Zugabe der katalytischen Menge von Na_3Sb_7 steigt der Anteil von **20** nach vier Stunden bis auf 0,40 signifikant an und erreicht nach 36 Stunden ca. 0,50.

Seit langer Zeit werden im Arbeitskreis Sitzmann verschiedene Zintl-Phasen als Reduktionsmittel eingesetzt. Als besonders geeignet hat sich das Trinatriumheptaantimonid erwiesen [33], [36] und (Kapitel 3.1.2, 3.1.3, 3.4.2). Na_3Sb_7 scheint nicht nur als Reduktionsmittel zu fungieren, sondern auch noch eine andere aktive Rolle zu spielen. Nicht zu unterschätzen ist hier der Oberflächeneffekt. Da diese intermetallische Verbindung in feinpulvriger Form vorliegt, befinden sich sehr viele ihrer Atome an der Oberfläche. Wegen der großen spezifischen Oberfläche könnte Na_3Sb_7 deshalb auch eine erhöhte Reaktivität besitzen und als Katalysator bei der oben genannten Reaktion eingesetzt werden. Außerdem können Na_3Sb_7 -Teilchen als Adsorbens für Bromid- oder Hydrid-Ionen eintreten. Somit könnten die Bromid-Ionen auch vom Natriumbromid auf den Nickelkomplex übertragen werden (siehe zusätzliche orientierende Versuche in Kapitel 3.4.6) oder bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen zwischen Bromid- und Hydrid-Beladung hin und her schalten. Hinweise dazu gibt auch die Reduktion mit Na_3Sb_7 in THF (siehe 3.1.3): Das Hydrid entsteht da zu Beginn mit einer verblüffenden Geschwindigkeit. Das Bromo-Dinickelat **21** ist nur als Punkt im Diagramm zu sehen, nämlich nach drei Minuten mit 19%, danach ist es weg. Im Vergleich dazu hält es sich bei der Reduktion mit Natriumhydrid in THF (siehe 3.1.5) bis zu neun Stunden lang.

Da Trinatriumheptaantimonid als Zintl-Phase eine gewisse Elektronenleitfähigkeit besitzt, kann bei der oben genannten Reaktion auch die Elektrokatalyse nicht ausgeschlossen werden.

3.1.11 Versuch zur Optimierung der Ausbeute von Dinickelocen $[\text{}^4\text{CpNi}]_2$ **18**

Die früheren Experimente (siehe Kapitel 3.1.10) haben gezeigt, dass für die Entstehung des $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Komplexes **20** niedrige Temperaturen absolut ungeeignet sind. Ein orientierender Versuch wurde mit dem Ziel durchgeführt, eine geeignete Methode zu finden, um Dinickelocen **18** in höherer Ausbeute und Reinheit zu erhalten. Dabei wurde auch die Frage gestellt, ob Dinickelocen aus der $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Zwischenstufe **20** entstehen kann und wie ein höherer Anteil von **20** im Reaktionsgemisch die Synthese beeinflussen kann.



Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein dreistufiges Experiment durchgeführt, bei dem am Anfang $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** in THF mit Na_3Sb_7 umgesetzt wurde. Das isolierte Rohgemisch, welches aus Dihydrid **14** (Anteil ca. 0,90) und Dinickelocen **18** (Anteil ca. 0,10) bestand, wurde in THF für 85 Minuten mit dem Dibromid $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ gerührt, wobei $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20** in hoher Ausbeute gebildet wurde. (Das Stoffmengenverhältnis wird als Molenbruch angegeben).

Anschließend wurde zu diesem Reaktionsgemisch Natriumhydrid (3,2 Äq) zugegeben und in verschiedenen Zeitintervallen Proben entnommen, die anschließend NMR-spektroskopisch untersucht wurden. Die Probenahme erfolgten stets im oberen Teil der Reaktionslösung nach einer kurzen Abschaltung des Magnetrührers. Dadurch wurde erreicht, dass nur Spuren von Natriumhydrid in die Proben gelangen.

Die zweite Probenahme nach 2,5 Stunden entspricht einer Stunde Reaktionszeit mit Natriumhydrid (siehe Tabelle 22).

Tabelle 22: Reaktionsablauf des orientierenden Versuchs mit $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$

Zeit/h	Reaktionsablauf	Probenuntersuchung
0,1	$[^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2 + [^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$	Blindprobe Nr.1
1		Reaktionszeit, keine Probenahme
1,5	NaH (3,2 Äq) hinzugefügt	Reaktionszeit, keine Probenahme
2,5	1 h Rühren mit NaH	Probenahme Nr.2
4,5	3 h Rühren mit NaH	Probenahme Nr.3
6,5	5 h Rühren mit NaH	Probenahme Nr.4
24	Rühren mit NaH ü. N.	Probenahme Nr.5

Um eine Übersicht über den Verlauf der Reaktion zu gewinnen, wurde mit Hilfe der ungefähren Integralabschätzung der Produktsignale in den NMR-Spektren und der Reaktionszeiten ein grobes Diagramm über den Reaktionsverlauf erstellt (siehe Tabelle 23, Abbildung 55 und Anhang B12).

Tabelle 23: Orientierende Versuch mit $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$

Zeit/h	Relative Stoffmengenkonzentration in % laut $^1\text{H-NMR}$					
	$[^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$	$[^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$	$[^4\text{CpNi}]_2$	$[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$	$[^4\text{Cp}_2\text{Ni}]$	$[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})]^- \text{Na}^+$
0,1	75	0	0	25		
2,5	0	15	17	68	Spur <0.1	Spur <0.1
4,5		29	58	0	13	0
6,5		42	25		33	
24		51			49	

3.1.11.1 Diskussion

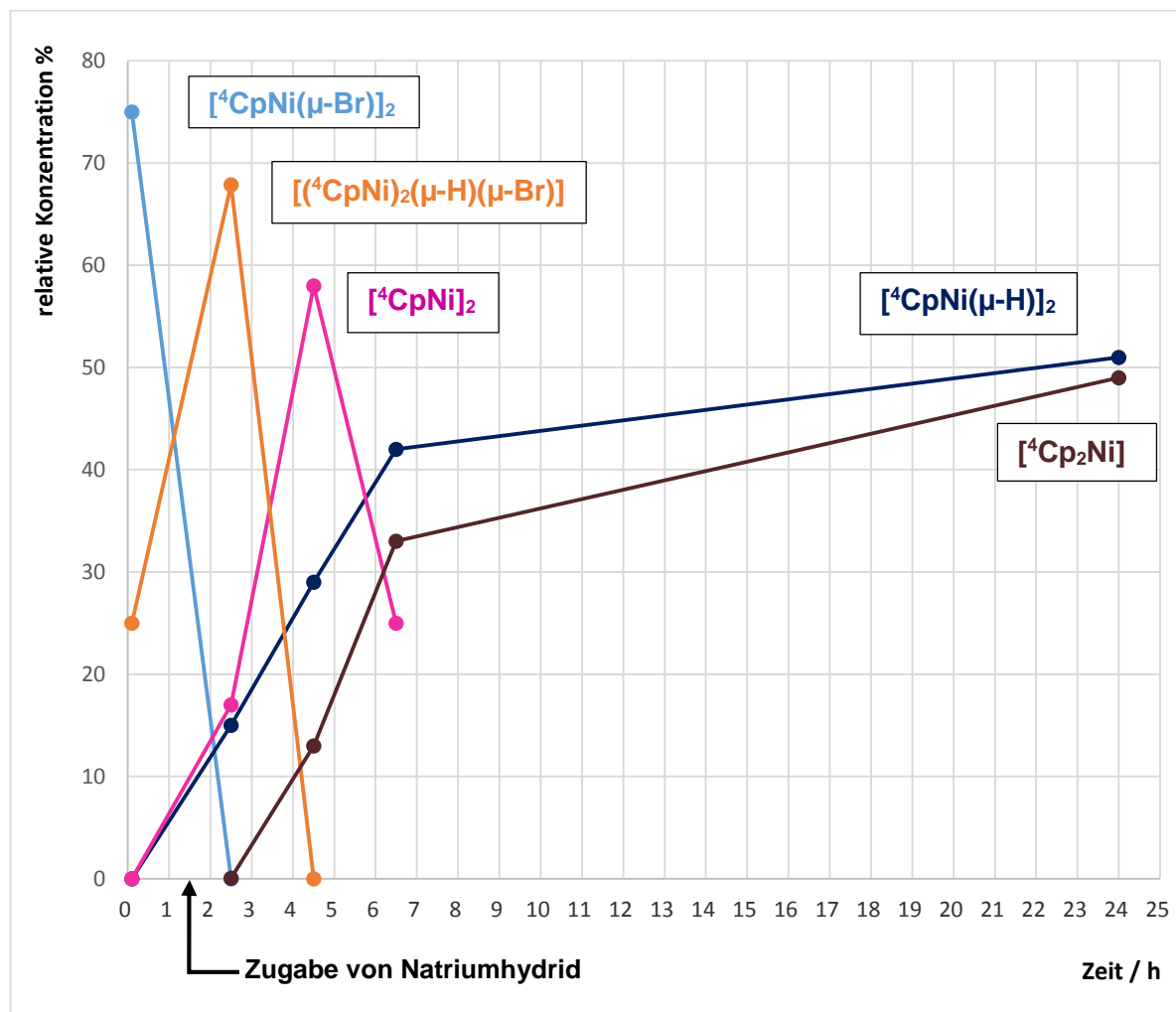


Abbildung 55: Orientierender Versuch: $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ wurde für 90 min mit $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ (1:1) bei RT gerührt und anschließend mit Natriumhydrid versetzt.

Nach der Zugabe von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ zum isolierten Dihydrid **14** in THF wurden nach sechs Minuten ca. 25 % $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20** detektiert. Eine Stunde nach der Zugabe von Natriumhydrid in THF (gesamte Reaktionszeit betrug 2,5 Stunden) konnte das Dibromid-Edukt nicht mehr nachgewiesen werden. Die relative Konzentration des $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20** betrug ca. 68 % und des gewünschten Dinickelocens **18** ca. 17 %. Seine maximale Konzentration im Gemisch erreichte nach 4,5 Stunden ca. 58 %. Das ist der bislang höchste Anteil von $[\text{}^4\text{CpNi}]_2$ **18** in einem Reaktionsgemisch. Die relative Konzentration des Dihydrids betrug zu diesem Zeitpunkt ca. 29 %.

Interessanterweise entstand bei dieser Reaktion auch Octaisopropylnickelocen **16**, nach 4,5 Stunden erreichte sein Anteil 13 %.

Bei dieser Reaktionsführung wurden auch während der Reaktion nur Spuren des Dinickelat(I)-Komplexes **21** entdeckt.

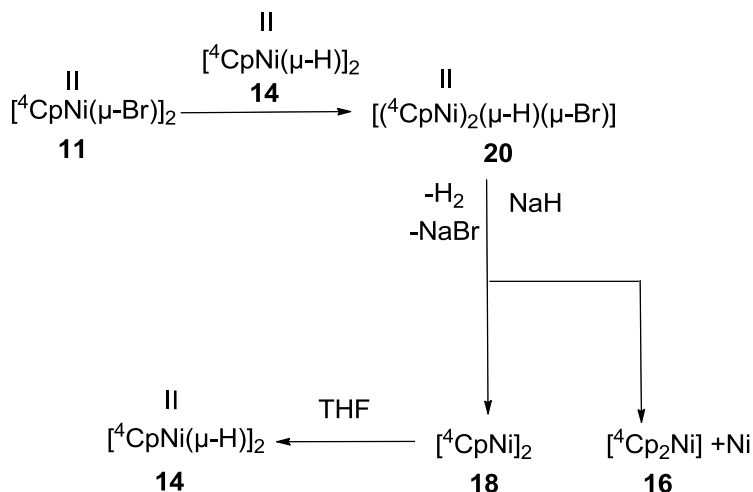
Aus der Abbildung 42 (siehe Kapitel 3.1.5.4), zur Arbeitshypothese der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ mit NaH in THF wird klar, dass der gewünschte $[\text{}^4\text{CpNi}]_2$ -Komplex bzw. die reaktive monomere Zwischenstufe $[\text{}^4\text{CpNi(I)}]$ gerade bei der Zersetzung des Komplexes $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})]\text{-Na}^+$ **21** entsteht. Für die Entstehung des Dinickelats **21** ist eine Suspension von NaH in THF ideal (siehe Kapitel 3.1.5, Abbildung 44 und Abbildung 45). Nach zwei Stunden erreichte die Konzentration von **21** im Gemisch 66 %. Warum wurden dann bei der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Natriumhydrid in THF früher (siehe Kapitel 3.1.5, Tabelle 12) maximal 2 % Dinickelocen **18** detektiert?

Um dies zu verstehen, wurden die grob abgeschätzten Produktverhältnisse beider Reaktionen verglichen (siehe Tabelle 12 und Tabelle 23).

Bei der einfachen Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** mit NaH in THF wurde nach 1 h noch ca. 1 % Edukt, ca. 2 % Dihydrid **14**, ca. 39 % $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Komplex **20**, ca. 58 % Dinickelat **21** und gar kein Dinickelocen **18** detektiert. Nach 1,5 h befand sich kein Edukt mehr im Reaktionsgemisch, ca. 7 % von Dihydrid **14**, die Konzentration vom Dinickelat **21** stieg auf ca. 68 % und die Konzentration von $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Komplex **20** sank auf 24 %. Die Konzentration von Dinickelocen **18** betrug ca. 1 %. Nach drei Stunden befanden sich nur ca. 2 % Dinickelocen **18** und schon ca. 33 % Dihydrid **14** im Reaktionsgemisch.

Bei der neuen Reaktion betrug die Konzentration von $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Komplex **20** eine Stunde nach der Zugabe von Natriumhydrid ca. 68 % und vom Dinickelat ca. 17 % im Gemisch. Innerhalb von drei Stunden nach der Zugabe von Natriumhydrid stieg die Konzentration des Dinickelocens auf ca. 58 %.

Diese Änderung der Reaktionsführung erwies sich als vorteilhaft. Bereits beim Beginn der Reduktion liegt der „HBr-Komplex“ $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20** in hoher Konzentration vor, und wird offenbar überhaupt nicht in $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})]\text{-Na}^+$ **21**, sondern schnell in Dinickelocen **18** und in einer Nebenreaktion in Octaisopropylnickelocen **16** umgewandelt. Das Dinickelocen **18** liegt im Vergleich zu bisherigen Ansätzen (siehe Kapitel 3.1.2.5, 3.1.3 und 3.1.5) in viel höherer Konzentration vor und ist sehr aktiv. Es kann THF angreifen und Dihydrid **14** bilden (siehe Schema 12).



Schema 12: Die Arbeitshypothese des Reaktionsverlaufes bei dem orientierenden Versuch mit $[(\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ 20.

Die Zwischenstufe **20** scheint nicht nur gegenüber Na_3Sb_7 , wie schon im Kapitel 3.1.9 erwähnt, sondern auch gegen NaH instabil zu sein. Deshalb zersetzt sich ein kleiner Teil von $[\text{CpNi}(\text{I})]$ **10** und es entsteht Octaisopropylnickelocen **16**.

Da bei der Reaktion ca. 58% Dinickelocen **18** entsteht, kann man eine Instabilität gegenüber NaBr eher ausschließen.

Es soll untersucht werden, ob diese neu entwickelte Methode unter der Verwendung von Na_3Sb_7 als Base/Reduktionsmittel eine noch bessere Ausbeute von Dinickelocen **18** liefern kann.

Dieselbe Tendenz, über die Hydrido-bromido-Zwischenstufe $[(\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20** in guter Ausbeute zum Dinickelocen zu gelangen, wurde auch bei der Reduktion des Cp''' -Edukts beobachtet. Sie wurde aber noch nicht mit der neuen Methode über das vorab hergestellte „HBr“-Intermediat ausprobiert und soll genauer untersucht werden.

Bemerkung: Wie in Kapitel 3.1.6.1 erwähnt, wurden in den NMR-Spektren des Octaisopropylnickelocens **16** Schwankungen der relativen Signalintensität detektiert. Besonders stark sind diese beim Signal bei 31,3 ppm ausgeprägt und beeinflussen die Auswertung der Spektren sehr stark. Vorherige Diskussion basiert auf den abgeschätzten Daten, die zeigen, wie die Reaktion im ungünstigsten Fall verläuft. Abbildung 56 zeigt, wie das grobe Diagramm aussehen würde, wenn man bei der Auswertung der NMR-Spektren das Signals bei 31,3 ppm nicht in Betracht zieht, sondern die Signale bei 79,5 ppm, 28,7 ppm, 27,4 ppm, 10,5 ppm, und -144,7 ppm. Man kann deutlich sehen, dass die relative Konzentration von Octaisopropylnickelocen **16** innerhalb von drei Stunden nur noch 5 %

erreicht und die relative Konzentration von Dihydrid **14** entsprechend auf 39 % steigt. Dabei ändert sich die relative Konzentration des gewünschten Dinickelocens **18** unbedeutend und erreicht nach 4,5 Stunden ca. 56 %.

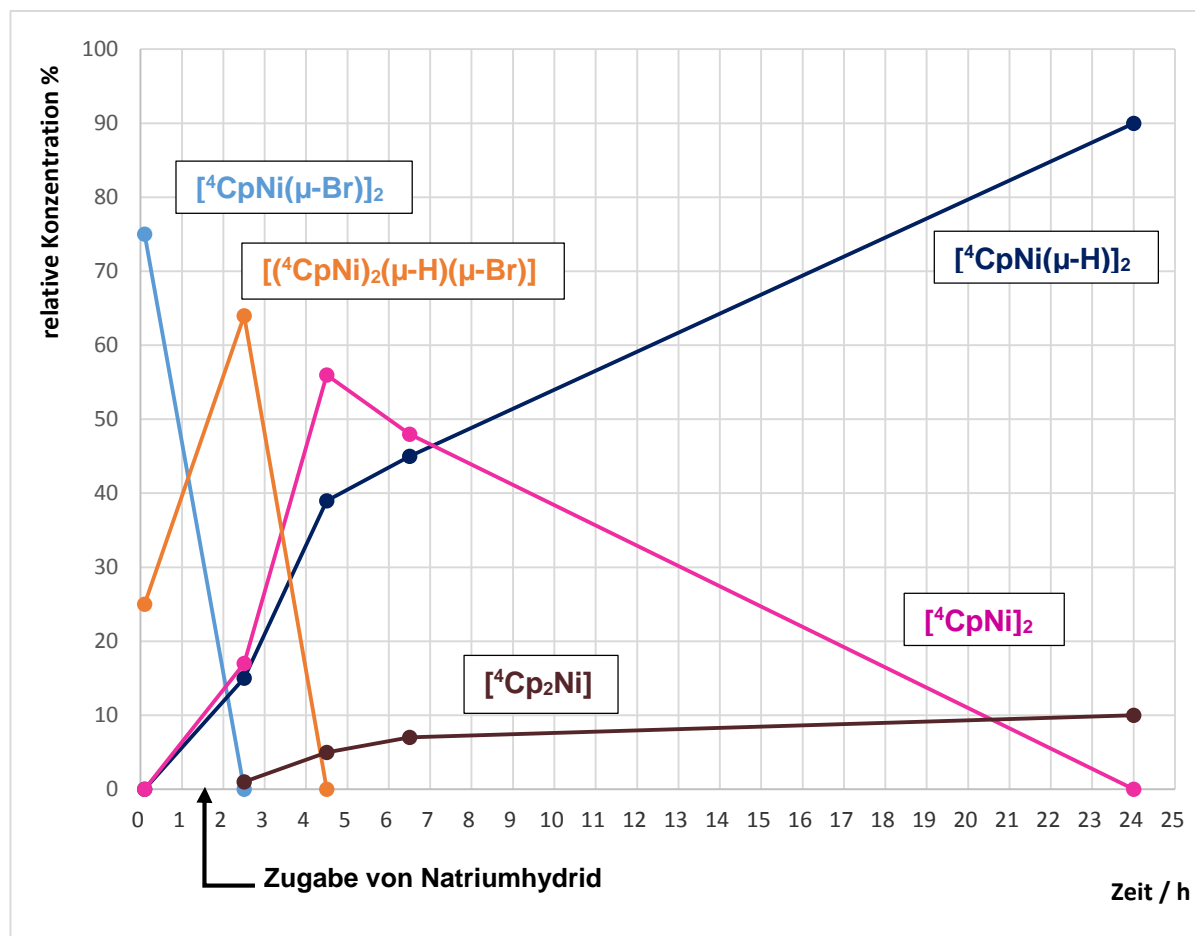


Abbildung 56: Orientierender Versuch: $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ wurde für 90 min mit $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ (1:1) bei RT gerührt und anschließend mit Natriumhydrid versetzt, anders ausgewertet.

Fazit: Bei dem orientierenden Versuch mit dem $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ -Komplex entstand das gewünschte Dinickelocen **18** im Produktgemisch innerhalb von drei Stunden mit einem Anteil von ca. 58 % bzw. 56 %. Die relative Konzentration des Dihydrids **14** erreichte ca. 29 % bzw. 39 %. Der Anteil des Octaisopropylnickelocens **16** betrug entsprechend ca. 13 % bzw. 5 %.

3.2 Orientierender Versuch mit $[\text{}^5\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$

3.2.1 Bis[(μ -hydroxo)(η^5 -pentaaisopropylcyclopentadienyl)-nickel]

3.2.1.1 Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalyse von **19** wurde freundlicherweise von Prof. Dr. S. Harder von der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Zur Strukturanalyse taugliche orange-braune Rauten von **19** konnten durch Eindusten einer Pentanlösung des $[\text{}^5\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Komplexes in der Glovebox gewonnen werden. Aufgrund eines technischen Defektes enthielt die Gloveboxatmosphäre zur Kristallisationszeit mehr Feuchtigkeit als 1 ppm, was die Bildung des $[\text{}^5\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ **19** begünstigte.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt zwei Pentaaisopropylcyclopentadienylnickel-Fragmente, die über zwei Hydroxo-Liganden verbrückt sind.

Die dimere Struktur weist Fehlordnungen der Isopropylgruppen auf, die zur Fehlordnung der beiden Hydroxobrücken über verschiedene Positionen führt. Die Struktur des Pentaaisopropylcyclopentadienylnickel(II)hydroxids sieht genauso aus wie die des analogen Dinitrids $[\text{}^5\text{CpNiN}]_2$ [36] und zeigt genau die gleiche Fehlordnung. Das ist kein Zufall, sondern liegt an den ^5Cp -Liganden und an der axialen Molekülsymmetrie, die keine Position der beiden Brückenliganden besonders bevorzugt. R_1 beträgt = 0,0346.

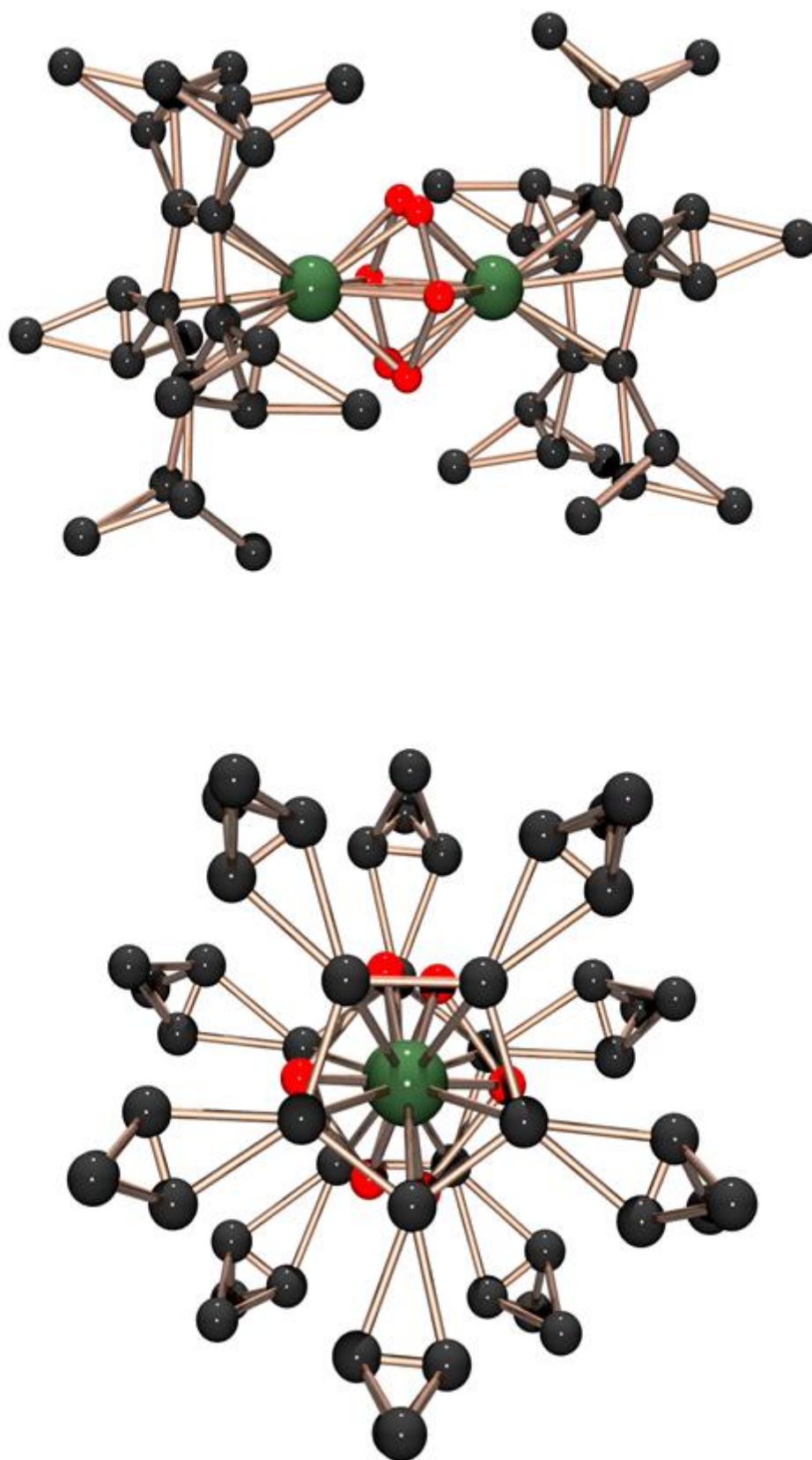


Abbildung 57: Die Struktur von $[\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ im Kristall.

Tabelle 24: Ausgewählte Abstände und Winkel in **19**.

Abstände, Å		Winkel, °	
Ni1-Cp _{cent} (C1-C5)	1,762	Cp _{cent1} -Ni-Cp _{cent2}	179,21
Ni1O1 (Mittelwert)	1,833	Ni1O1Ni2 (Mittelwert)	101,45
Cp _{cent1} -Cp _{cent2}	6,360		
Ni1··Ni2	2,837		

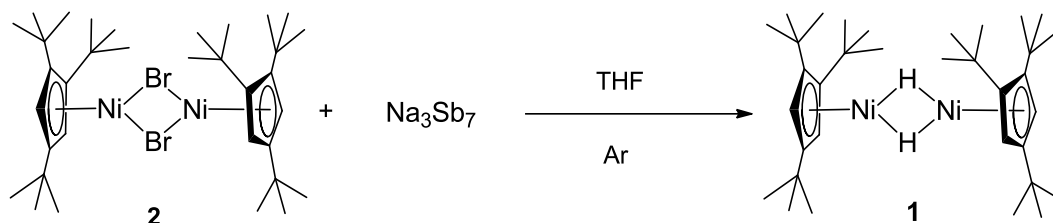
Der Ni-Cp_{cent}-Abstand liegt mit 1,762 Å im typischen Bereich für dimere Nickel(II)verbindungen [33], [32], [36].

Die beiden planaren Cp-Ringe von [5CpNi(μ-OH)]₂ liegen nahezu parallel zueinander, der Winkel beträgt 179,21°. Der Abstand zwischen Cp_{cent1}-Cp_{cent2} erreicht 6,360 Å. Der Ni1··Ni2-Abstand beträgt 2,837 Å. Der Mittelwert des Ni1O1-Abstandes erreicht 1,833 Å. Die Hydroxobrücken sind symmetrisch, der Mittelwert der Ni1O1Ni2-Winkel beträgt 101,45°.

Die Draufsicht auf **19** veranschaulicht eine gestaffelte Anordnung der beiden ⁵Cp-Liganden des Cp-Rings zueinander.

3.3 Reduktion von Tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl-nickel(II)bromiden

3.3.1 Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{t-Bu}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Na_3Sb_7 (1:3,24) in THF



Bei der Reaktion von $[\text{Cp}^{\text{t-Bu}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ 2 mit Na_3Sb_7 (1:3,24) in THF erhielt *F. Zimmer* [33] das braune Tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl-nickel(II)-hydrid-Dimer 1. Die Verbindung 1 ist in allen gängigen Lösungsmitteln gut löslich und kann mit einem Schmelzpunkt von 154°C als thermisch stabil betrachtet werden. Im festen Zustand, wie auch in der Lösung ist 1 mäßig luft- und hydrolyseempfindlich [33].

Um eine komplette Zuordnung der ^1H -NMR-Signale zu erhalten, wurde diese Reaktion nach der von *F. Zimmer* beschriebenen Methode mit einem Reduktionsmittelüberschuss ($[\text{Cp}^{\text{t-Bu}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ 2 : Na_3Sb_7 = 1 : 3,24) wiederholt.

Bei dieser Reaktionsführung entsteht als Nebenprodukt Tri(tert.-butyl)cyclopentadien, welches in der NMR-spektroskopischen Untersuchung bestätigt werden konnte. Diese Beobachtung wurde auch von *T. Eger* [93] gemacht. Die Anwesenheit von $\text{HCp}^{\text{t-Bu}}$ im Produktgemisch verlangsamt die Kristallisation und fördert das Wachstum gut ausgebildeter Einkristalle, was für Tetraisopropylcyclopentadien in der Literatur dokumentiert wurde [89].

Die Aufarbeitung erfolgte aufgrund des Verdachts einer möglichen Stickstoff-Reaktion, wie es *D. Weismann* [36] in seiner Arbeit bei der Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{t-Bu}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Erhalt des Stickstoffkomplexes $[\text{Cp}^{\text{t-Bu}}\text{NiN}]_2$ beschreibt, unter Argon mithilfe einer Fritte. Dabei wurde eine kleine Menge von Na_3Sb_7 zum Produkt mitgeschleppt. Wie sich später anhand der ^1H -NMR-Spektren herausstellte, befanden sich im Rohgemisch auch die Spuren des Dinickelocens (siehe Kapitel 3.4.2). Deshalb wurde das Experiment ($[\text{Cp}^{\text{t-Bu}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ 2 : Na_3Sb_7 = 1 : 3,24) in der Glovebox innerhalb von zwei Wochen wiederholt. Die Aufarbeitung durch Zentrifugation ergab ein reineres Produkt. Dies war möglich, nachdem spätere Untersuchungen gezeigt hatten, dass bei der Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{t-Bu}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ 2 unter N_2 kein Stickstoff in das Molekül eingebaut wurde (siehe Kapitel 3.4.6). Bei der Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{t-Bu}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ hatte *D. Weismann* in der Argon-Glovebox den Einbau von N_2 beobachtet, der sich in niedriger Konzentration stets in der Glovebox befindet.

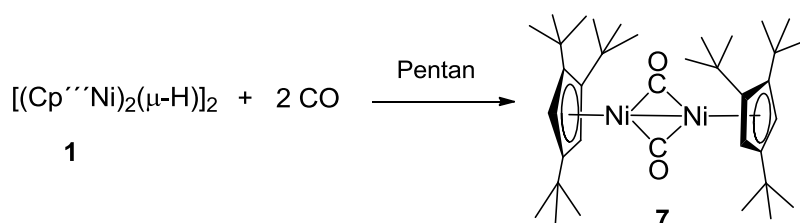
Laut der NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse (siehe Tabelle 25) befanden sich in diesem Reaktionsgemisch $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1** : $\text{HCp}^{\text{***}}$ **8** im Stoffmengenverhältnis (als Molenbruch angegeben) ca. 0,91 : 0,09. So erreichte der Anteil des paramagnetischen Dihydrids **1** im Reaktionsgemisch ca. 0,91.

Das ^1H -NMR-Spektrum des paramagnetischen Dihydridokomplexes **1** wird in Kapitel 3.3.3.1 interpretiert.

Tabelle 25: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1**.

	C	H	Stoffmengenverhältnis
berechnet	69,66	10,32	
gefunden	70,24	10,59	
korrigiert	70,33	10,42	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$: $\text{HCp}^{\text{***}}$ 0,91 : 0,09

3.3.2 CO-Experiment mit dem Tri(tert.-butyl)cyclopentadienylnickel(II)hydrid



Das in 3.3.1 isolierte Dihydrid $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1** wurde mit Kohlenstoffmonooxid in Pentan umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde für 24 h stehen gelassen. Schon nach den ersten Minuten wurde eine signifikante Farbänderung nach pink-rot beobachtet. Das Pentan wurde entfernt, nach der Zugabe des deuterierten Benzols wurde sofort eine NMR-Untersuchung vorgenommen. Anschließend wurde das Produkt auch IR-spektroskopisch untersucht.

3.3.2.1 ^1H - und ^{13}C - NMR-Spektren

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, dass die Signale des paramagnetischen Dihydrid-Eduktes nicht mehr detektierbar sind.

Abbildung 58 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des diamagnetischen Komplexes $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ **7**.

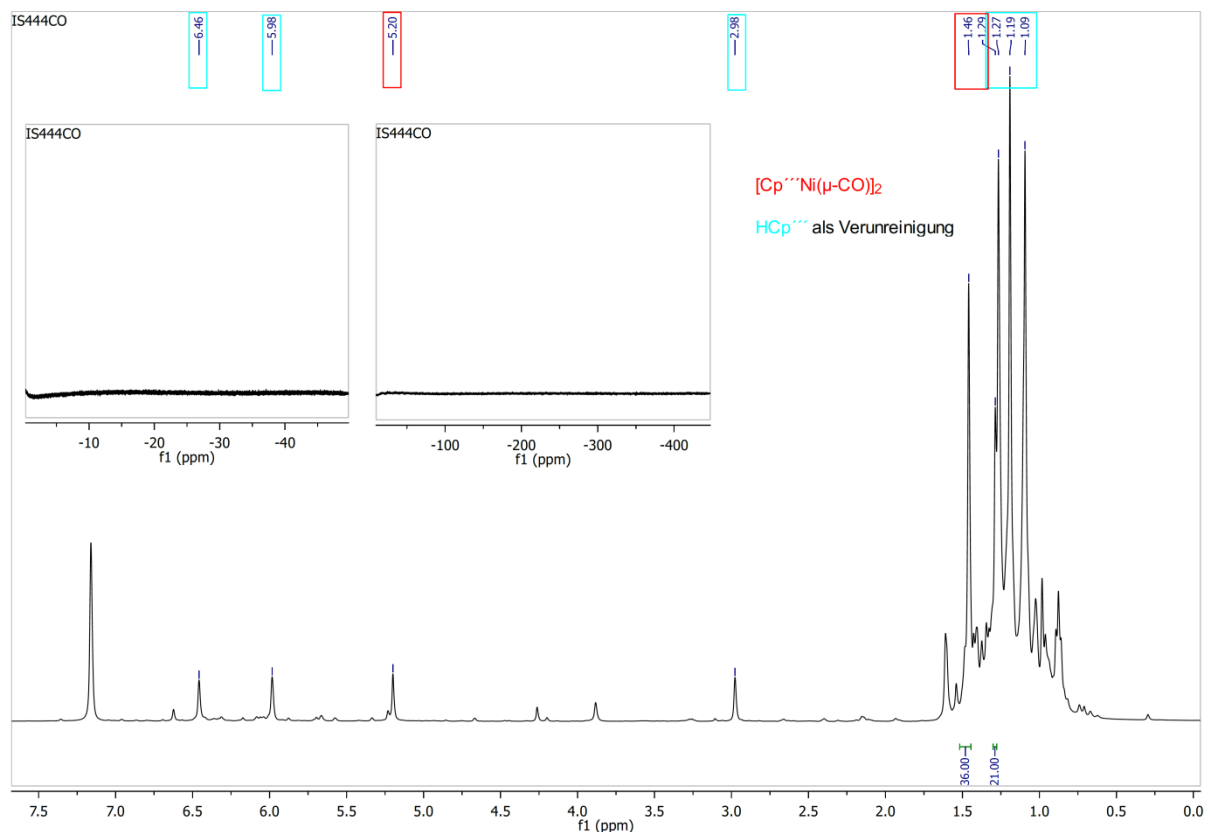


Abbildung 58: ^1H -MMR-Spektrum von diamagnetischen $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ 7.

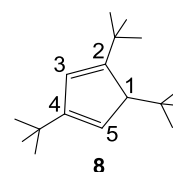
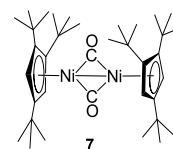
Tabelle 26 zeigt die gemessenen Signale und deren Zuordnung zum Produkt 7 im Vergleich mit der Literatur [35]. Im ^1H -NMR-Spektrum von Komplex 7 wurden bei $\delta=1,46$ ppm und $\delta=1,29$ ppm die Signale der tert.-Butylgruppen am Cp''' -Ring und bei $\delta=5,20$ ppm die Ringprotonen der koordinierten Tri(tert.-butyl)cyclopentadienylliganden detektiert.

Die Spektren zeigen auch die Anwesenheit der bereits vorhandenen Verunreinigung mit 1,3,5-Tri(tert.-butyl)cyclopentadien 8 sowie die Pentanspuren im Reaktionsgemisch bzw. in der Glovebox-Atmosphäre.

Die Signale des HCp''' 8 als Nebenproduktes werden hier nicht ausführlich diskutiert. Die Zuordnung der Signale und ein Vergleich mit der Literatur [94], [95] sind jedoch in der Tabelle 26 zu finden.

Tabelle 26: Signalzuordnung im ^1H -NMR-Spektrum von 7 und 8.

^1H -NMR		
$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ 7 in C_6D_6	Literaturwerte [35], in C_6D_6	Integral, Zuordnung
5,20 ppm	5,20 ppm	s, 4H, Ringprotone
1,46 ppm	1,46 ppm	s, 36 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1,29 ppm	1,29 ppm	s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$\text{HCp}^{\text{'''}} 8$ in C_6D_6	Literaturwerte [95] in CDCl_3	Integral, Zuordnung
6,49 ppm	6,28 ppm	dd, 1 H, Ringproton
5,99 ppm	5,82 ppm	"t", 1 H, Ringproton
2,98 ppm	2,92 ppm	"t", 1 H, Ringproton
1,27 ppm	1,25 ppm	s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1,19 ppm	1,12 ppm	s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1,09 ppm	1,05 ppm	s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$



Etwas mehr Informationen liefert das ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 59). Die Ergebnisse der ^{13}C -NMR-Untersuchung des diamagnetischen Komplexes $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ 7 sind im Einklang mit der oben gezeigten ^1H -NMR-Untersuchung.

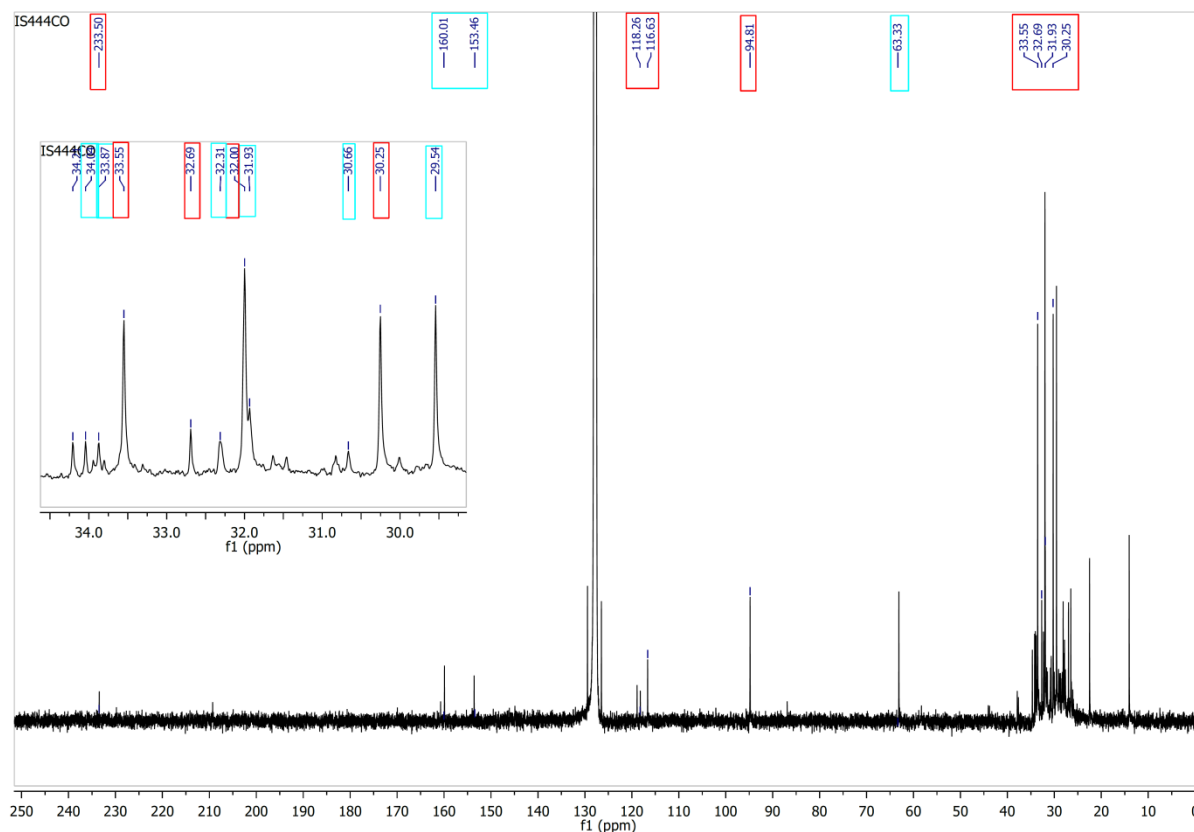
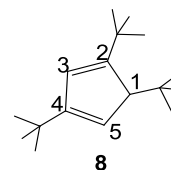
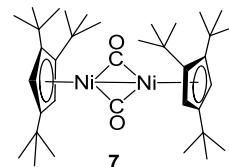


Abbildung 59: ^{13}C -NMR-Untersuchung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ 7.

Tabelle 48 zeigt die Signale und deren Zuordnung im Vergleich mit der Literatur [35], [95] und [94]. Die Signale vom Produkt 7 stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten gut überein. Das Signal der CO-Gruppe wurde bei 232,0 ppm detektiert. Auch die Signale des Tri(tert.-butyl)cyclopentadienylliganden sowie der HCp'' -Verunreinigungen konnten zugeordnet werden.

Tabelle 27: Signalzuordnung im ^{13}C -NMR-Spektrum von 7 und 8.

^{13}C -NMR		
$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ 7 in C_6D_6	Literaturwerte [35] in C_6D_6	Integral, Zuordnung
233,50 ppm	233,0 ppm	s, CO
118,26 ppm	119,1 ppm	s, Ring, $\underline{\text{C}}'\text{Bu}$
116,63 ppm	116,8 ppm	s, Ring, $\underline{\text{C}}'\text{Bu}$
94,81 ppm	95,0 ppm	s, Ring, $\underline{\text{C}}\text{H}$
33,55 ppm	33,7 ppm	s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$
32,69 ppm	32,9 ppm	s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$
31,93 ppm	32,2 ppm	s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$
30,25 ppm	31,0 ppm	s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$
$\text{HCp}^{\text{***}} 8$ in C_6D_6	Literaturwerte [95] in C_6D_6	Zuordnung
160,01 ppm	159,6 ppm	C1
Überlagerung mit C_6D_6	153,5 ppm	C3
153,46 ppm	129,2 ppm	C2
Überlagerung mit den Signalen von Produkt 7	126,2 ppm	C4
63,33 ppm	62,9 ppm	C5
34,0 ppm	34,0 ppm (5)	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ Ringposition
33,87 ppm	33,8 ppm (1)	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ in Klammer
32,31 ppm	31,8 ppm (3)	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ angegeben
31,93 ppm	32,0 ppm (1)	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ Ringposition
30,66 ppm	30,3 ppm (3)	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ in Klammer
29,54 ppm	29,6 ppm (5)	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ angegeben



3.3.2.2 IR-Untersuchung

Die IR-Untersuchung (siehe Abbildung 60) bestätigt die Entstehung der bekannten dimeren Carbonylkomplexe $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ 7.

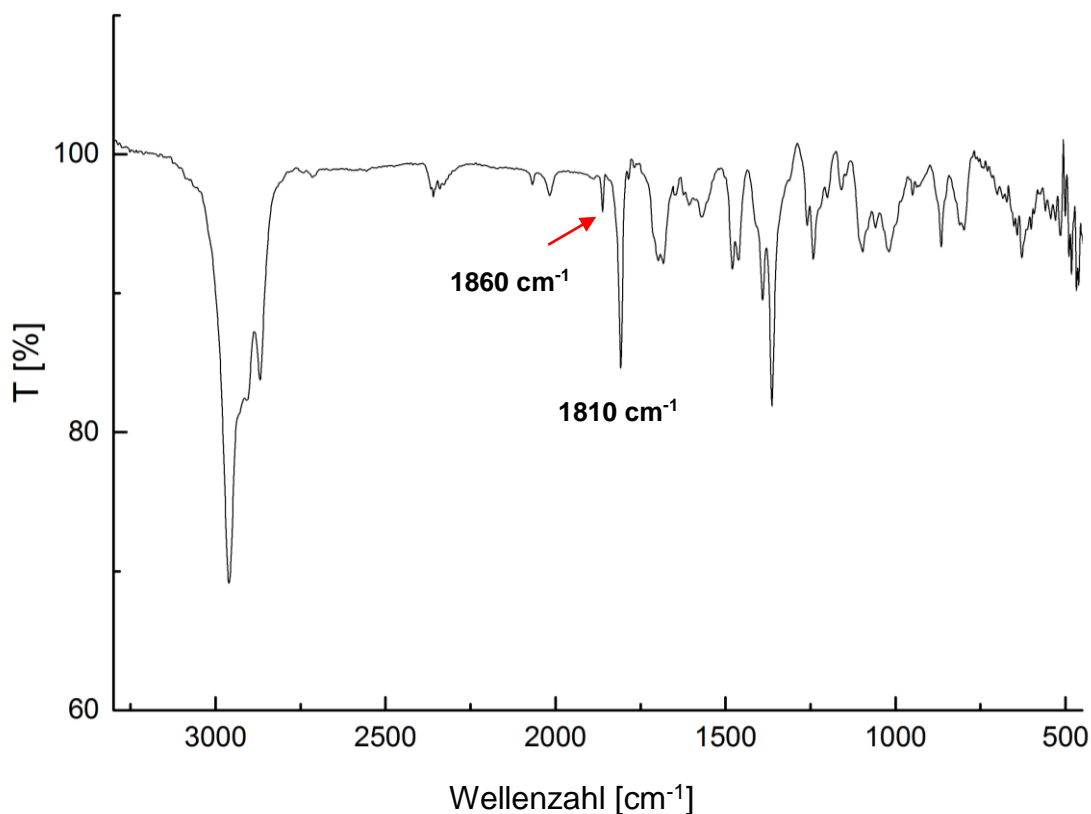


Abbildung 60: IR-Spektrum von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ **7**.

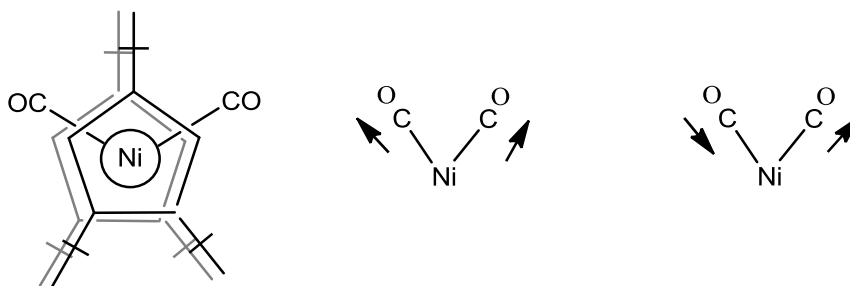


Abbildung 61: Symmetrische (links) und antisymmetrische (rechts) CO-Valenzschwingungen in $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ **7**.

Das Infrarotspektrum von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ **7** zeigt die in der Literatur [35] beschriebenen symmetrischen und asymmetrischen CO-Valenzschwingungen bei $\bar{\nu}=1860\text{ cm}^{-1}$ (w) und $\bar{\nu}=1810\text{ cm}^{-1}$ (s)

Bemerkung: Das NMR-Spektrum des analogen Ansatzes zur Herstellung von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-CO})]_2$ bestätigt ebenfalls das Entstehen des Produktes, jedoch wurde im IR-Spektrum nur eine CO-Valenzschwingung bei 1810 cm^{-1} (s) detektiert.

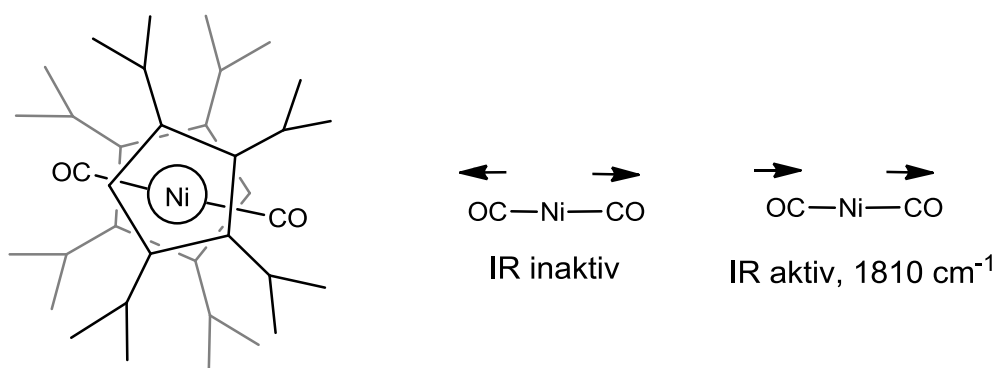


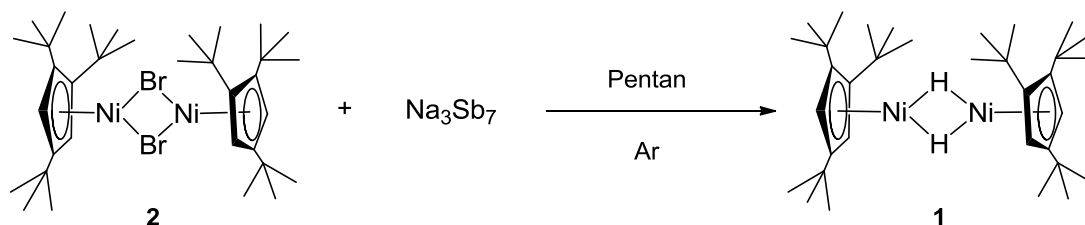
Abbildung 62: IR-inaktive symmetrische (links) und IR-aktive antisymmetrische (rechts) CO-Valenzschwingungen in $[\text{CpNi}(\mu\text{-CO})]_2$.

Die Centrosymmetrie der gestaffelten Anordnung der ^4Cp -Liganden mit anti-Stellung der beiden C-H-Positionen und der CO-Liganden erklärt die Inaktivität der symmetrischen CO-Valenzschwingung im IR-Spektrum (siehe Abbildung 62).

Fazit: Die NMR- und IR-spektroskopische Untersuchung von 7 zeigen die Bildung des bekannten diamagnetischen $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ -Komplexes 7. Die Signale stimmen mit den Literaturangaben [35] sehr gut überein.

Diese Beobachtungen passen zum Befund von *Theopold* [96], der im Gegensatz zu *Schneider* [97] eine Reaktion des hydridoverbrückten Cobaltkomplexes $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-H})_3]$ mit CO feststellte.

3.3.3 Reduktion von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Na_3Sb_7 in Pentan



Da eine Elementaranalyse des verwendeten Reduktionsmittels Na_3Sb_7 innerhalb der Fehlergrenzen einen Wasserstoffgehalt von Null ergab, müssen die Hydrido-Liganden von 1 bei der Reduktion des Dibromids 2 mit Na_3Sb_7 aus dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran stammen. Aus diesem Grund wurde für einen weiteren Reduktionsversuch Pentan als Lösungsmittel gewählt. Der Überschuss des Reduktionsmittels wurde auf 2,5 Äquivalente verringert und die Reakti-

onszeit auf zwei Wochen ausgedehnt, um das Bromid-Ausgangsmaterial **2** vollständig umzusetzen. Die anschließende Aufarbeitung erfolgte unter einer Argon-Schutzatmosphäre in der Glovebox.

Überraschenderweise lieferte dieser Ansatz in Pentan erneut das Dihydrid **1**, diesmal mit sehr wenig HCp''' und ca. 12 % Dinickelocen.

Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus und der Grund für die Entstehung des Dihydridokomplexes bei der Reduktion in Pentan wurde im Kapitel 3.1.2 diskutiert.

3.3.3.1 ^1H -NMR-Spektrum

^1H -NMR-Untersuchung von **1** ist in der Abbildung 63 dargestellt.

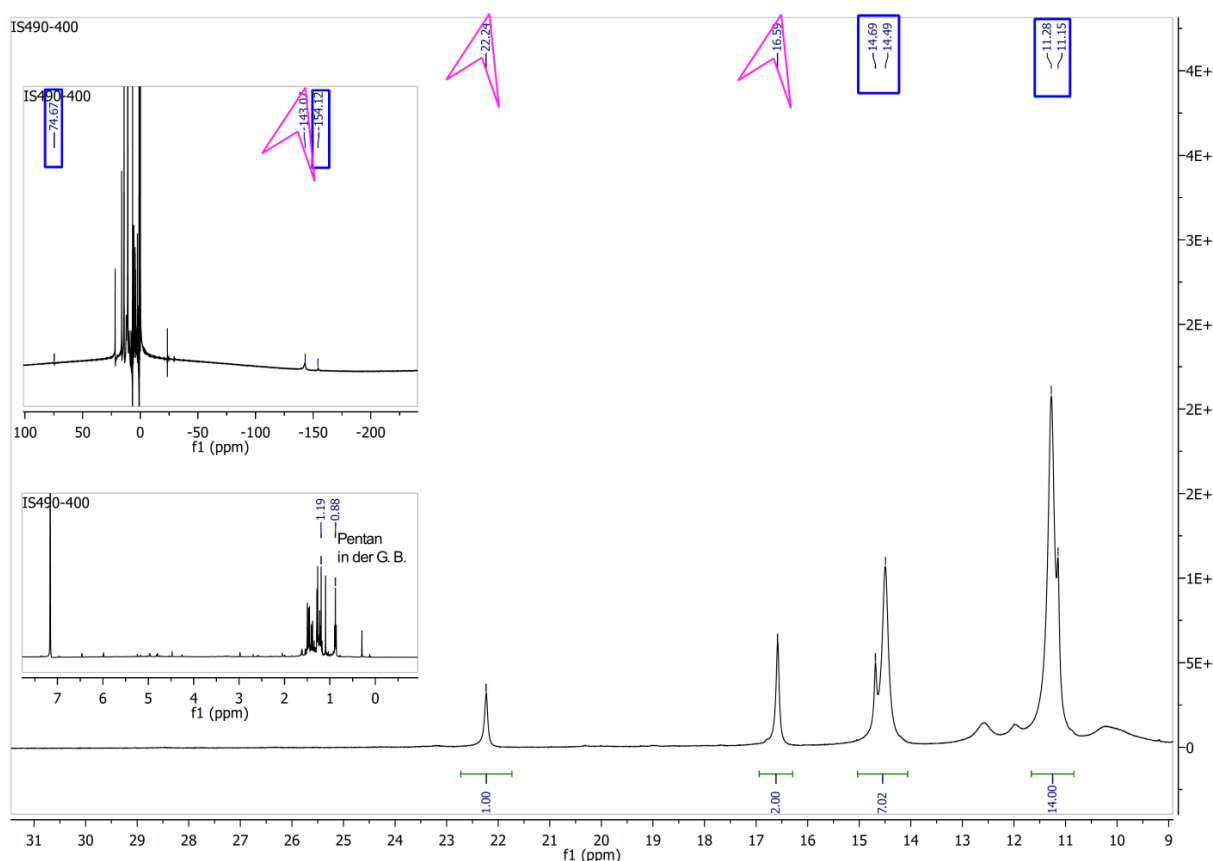
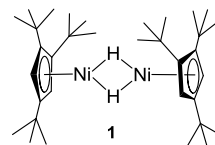


Abbildung 63: ^1H -NMR-Untersuchung von **1** nach der Reduktion mit Na_3Sb_7 in Pentan in C_6D_6 . Blau wurden die Signale des Dihydrids **1** und pink des Dinickelocens **3** markiert.

Im Protonenspektrum von **1** wurden mehrere hoch- und tieffeldverschobene Signale detektiert, was den paramagnetischen Charakter der erhaltenen Verbindung beweist (siehe Abbildung 63). Nach der ^1H -NMR-spektroskopischen Dokumentation des Reaktionsverlaufs mehrerer Ansätze war es anhand einer großen Zahl von Spektren möglich, die Signale zuzuordnen.

Tabelle 28: Signalzuordnung im ^1H -NMR-Spektrum von **1** (C_6D_6).

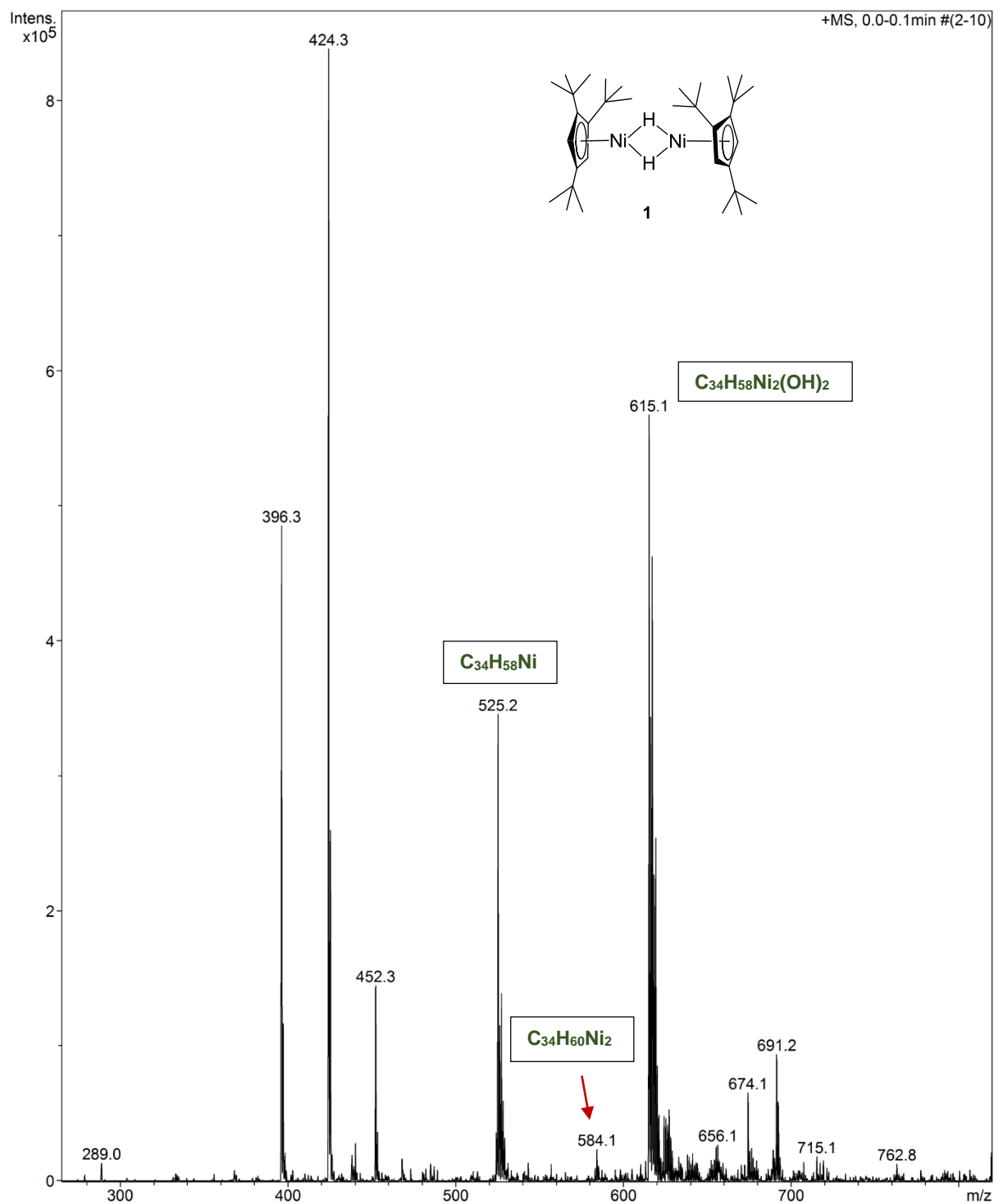
Verschiebung, ppm	Halbwertsbreite, Hz	Zuordnung
74,7	103	s, 1H, hydridoverbrückt
14,5 / 14,69	41 / 31	d, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
11,15 / 11,27	24 / 69	d, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
-153,4	261	s, 2H, Cp''' -Ring-H



Bei -153,4 ppm wurden die Ringprotonen des Cp''' -Ringes detektiert. Die Signale der Hydrido-Liganden kommen im Bereich von 74,7 ppm vor. Die neun und achtzehn Protonen der drei tert.-Butylgruppen des koordinierten Cp''' -Liganden konnten bei 14,5 / 14,7 ppm und 11,2 / 11,3 ppm zugeordnet werden. Die Signalverdopplung wird in Kapitel 3.4.2.1 diskutiert.

Laut ^1H -NMR entstand bei der Reaktion von $[(\text{Cp}''' \text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ mit Na_3Sb_7 in Pentan nach zwei Wochen ein Produktgemisch aus $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$: $[\text{Cp}''' \text{Ni}]_2$: HCp''' im Stoffmengenverhältnis (als Molenbruch angegeben) von ca. 0,86 : 0,12 : 0,02.

3.3.3.2 ESI-MS-Untersuchung des Rohproduktes

Abbildung 64: ESI-MS-Untersuchung des Dihydrids $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ 1.

In der ESI-MS-Untersuchung (Abbildung 64) wurden folgende Signale detektiert, welche in Tabelle 29 aufgelistet werden.

Tabelle 29: ESI-MS Signale des Dihydrids 1.

Produkt: $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ 1 ; $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{Ni}_2$; exakte Masse: 584,34				
m/z der Messsignale	Intensität %	abgespaltene Fragmente	Zuordnung	exakte Masse
424,3	100	$\text{Cp}_2^{\text{***}}\text{-Propen}$ (Verlust beider Nickelatome)		
525,2	47,0	$[\text{Cp}_2^{\text{***}}\text{Ni}]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}$	524,39
584,1	3,3	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$	$\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{Ni}_2$	584,34
615,1	82,91	$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-OH})_2]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2(\text{OH})_2$	616,33

Die Spezies bei $m/z = 525,2$ kann dem Hexa(tert.-butyl)nickelocen 4 zugeordnet werden. Da dieser Komplex 4 stabil ist und während der Aufnahme des ESI-MS Spektren entsteht, ist er ein ständiger Begleiter von vielen mit der ESI-Massenspektroskopie untersuchten Nickelkomplexen, die das $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}]$ -Fragment enthalten.

Die Spezies bei $m/z = 584,1$ wird dem Dihydrid 1 zugeordnet. Bei $m/z = 615,1$ wurde $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-OH})_2]$ detektiert. Die simulierten Isotopomerenmuster zu den Formeln $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{Ni}_2$ und $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2(\text{OH})_2$ stimmen mit denen der isolierten Spezies überein (siehe Abbildung 65).

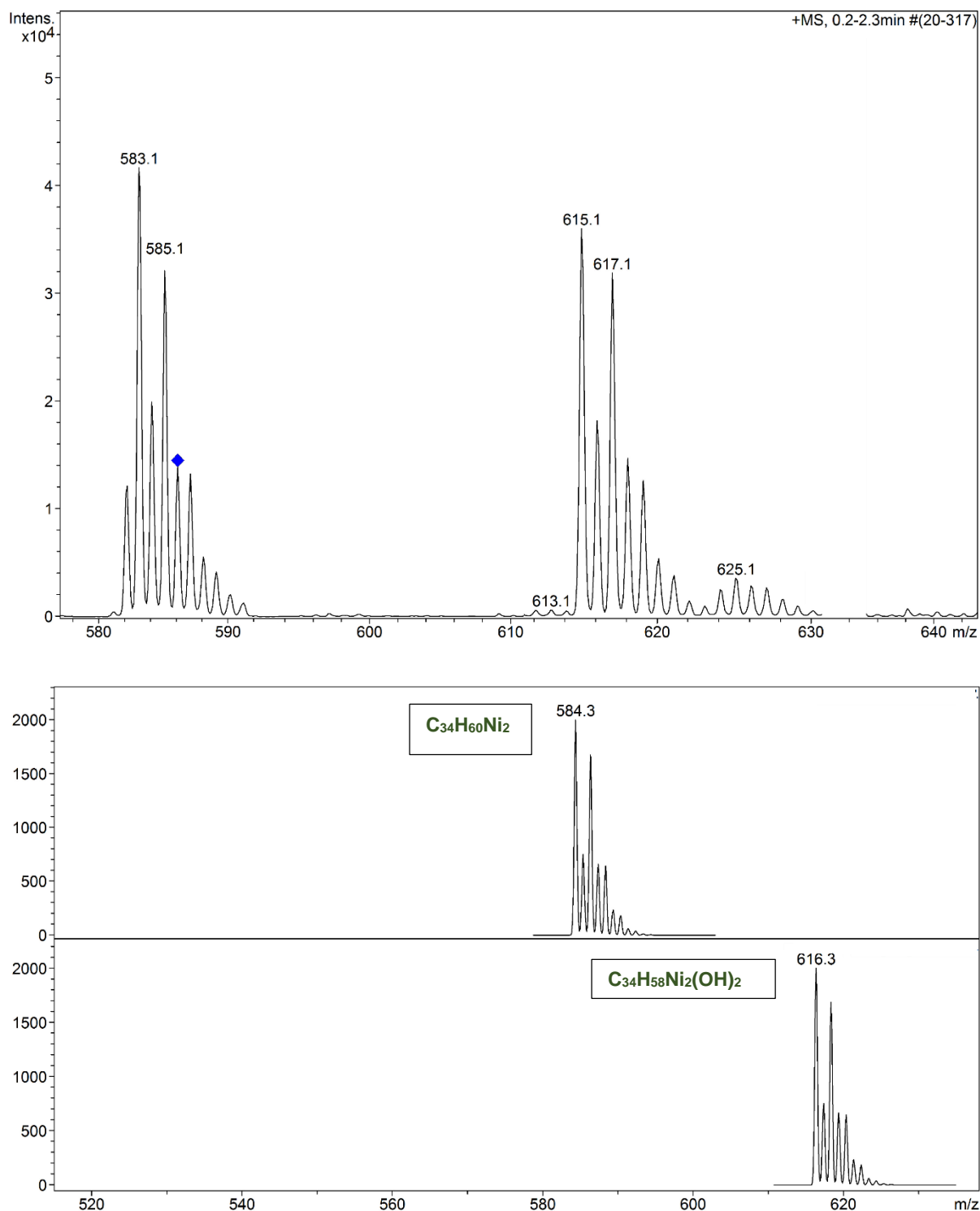


Abbildung 65.: Die Isotopomerenmuster zu den Formeln $C_{34}H_{60}Ni_2$ und $C_{34}H_{58}Ni_2(OH)_2$ der isolierten (oben) und der simulierten (unten) Spezies stimmen gut überein. Eine blaue Raute markiert die Massenzahl einer Spezies, die in einer Ionenfalle isoliert wurde.

Die Fragmentierung der Spezies mit $m/z=584,1$ (siehe Abbildung 66 oben) liefert das Fragment $C_{33}H_{55}Ni_2$ mit $m/z=567,3$ und entspricht dem $[Cp'''Ni]_2$ 3 nach Abspaltung einer Methylgruppe bzw. dem Dihydrid 1 mit der abgespaltenen Methylengruppe.

Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $C_{33}H_{55}Ni_2$ stimmt mit dem der isolierten Spezies überein (siehe Abbildung 66 unten).

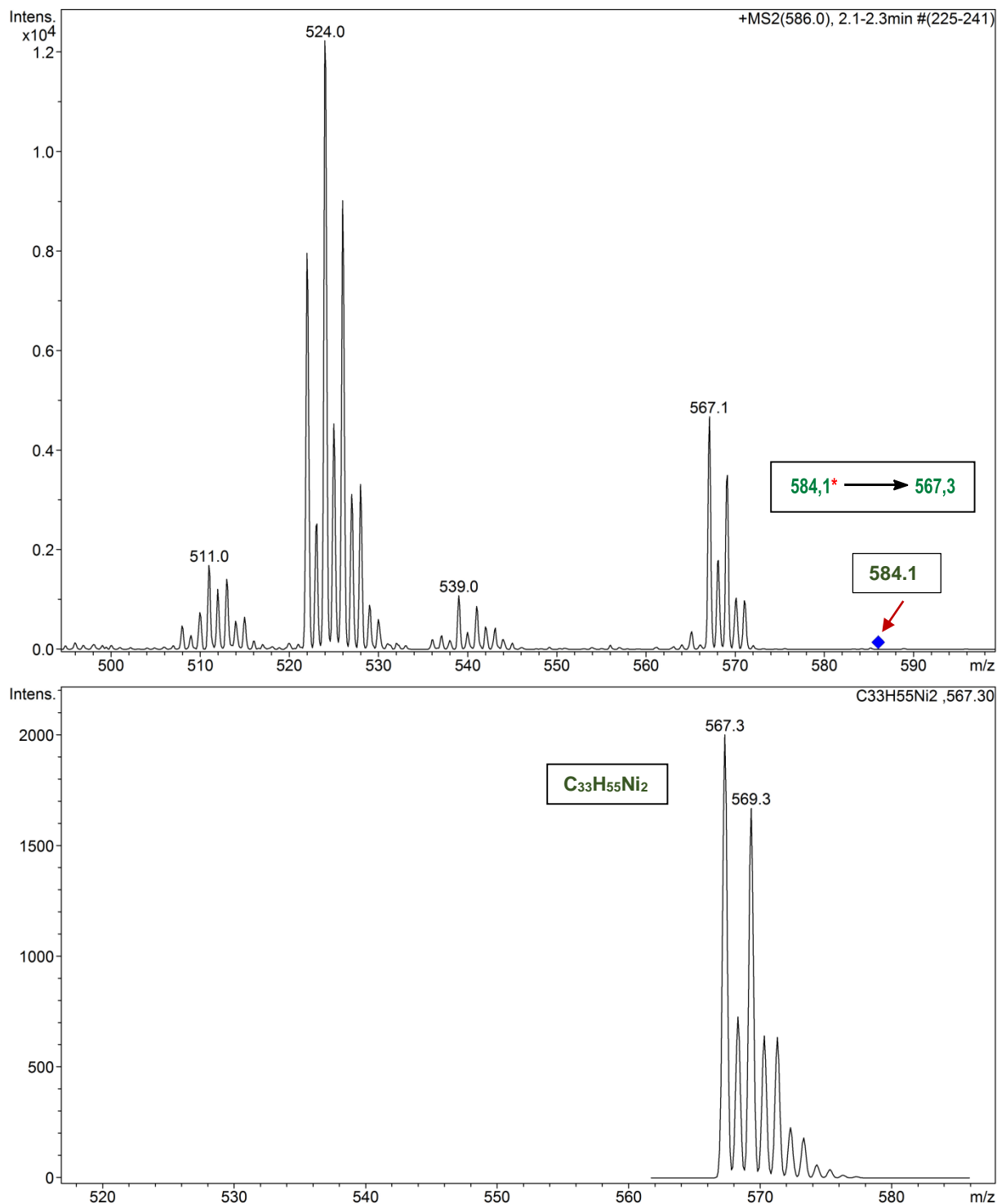


Abbildung 66: Die Fragmentierung der Spezies mit $m/z = 584,1$ (oben) und der Vergleich des isolierten (oben) mit dem simulierten (unten) Isotopomerenmuster für die Spezies mit $m/z = 567,1$. Eine blaue Raute markiert die Massenzahl einer Spezies, die in einer Ionenfalle isoliert und hernach fragmentiert wurde.

Die ESI-MS Untersuchung des Rohgemisches bestätigt die Entstehung des Dihydridokomplexes $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]_2$ 1.

3.3.3.3 Ein Exkurs in die Chemie einiger Nickelhydridkomplexe und deren Eigenschaften

Bei Experimenten mit Nickel(II)-Hydriden wurden faszinierende Reaktionen entdeckt [98]: von der H_2 -Aktivierung durch Raney-Nickel [99], SHOP-Prozess bis zu Hydrogenase-Enzym, bei denen Hydrid-Brücken zwischen Nickel und Eisen in der Mittelpunkt stehen [100]. Die Hydrogenase-Enzyme sind ein aktuelles Thema wegen ihrer Bedeutung für die „Wasserstoffwirtschaft“. Zudem enthalten sie aktive Zentren mit ungewöhnlicher Struktur, an der Kohlenstoffmonoxid, Cyanid und Dimetallkerne beteiligt sind – Merkmale, die üblicherweise der metallorganischen Chemie und nicht der Biologie zugeordnet werden. Bei der Untersuchung des aktiven Zentrums der $[\text{NiFe}]$ -Hydrogenase (siehe Abbildung 67) ist ein verbrückendes Hydrid von Bedeutung. Die röntgenkristallographische Untersuchung sowie verschiedene spektroskopische Methoden und Rechnungen zeigen, wie das aktive Zentrum der $[\text{NiFe}]$ -Hydrogenase aufgebaut ist [101], [102].

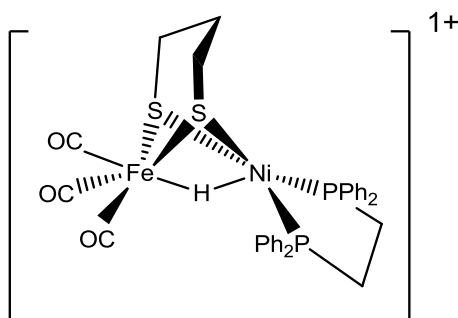


Abbildung 67: Das Hydrogenase-Enzym mit Hydrid-Brücken zwischen Nickel- und Eisen.

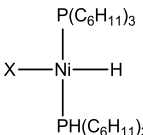
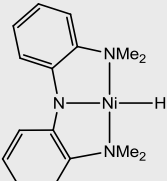
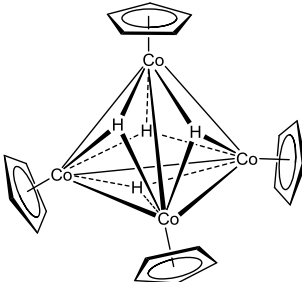
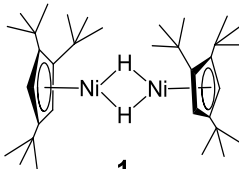
Tabelle 30 zeigt einige Nickelhydrid-Komplexe und ihre Charakterisierung.

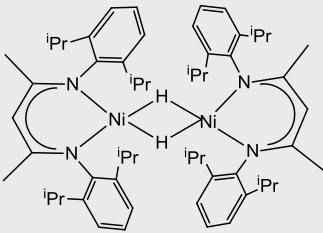
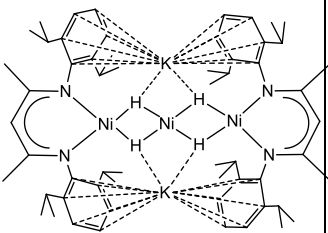
Die Komplexe **I**, **II**, **III**, **IVa**, **IVb** und **IVc** geben Hinweise für die Zuordnung der IR-Banden. Die IR-Daten werden in Kapitel 3.3.3.4 diskutiert.

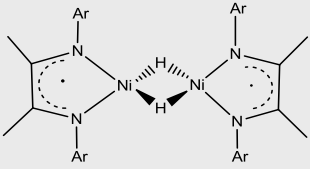
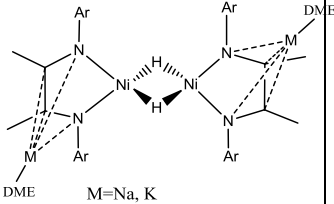
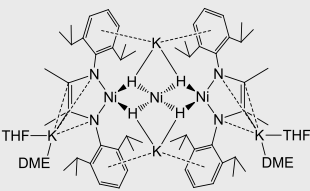
Tabelle 30: Die Charakterisierung von einigen Hydrid-Komplexen.

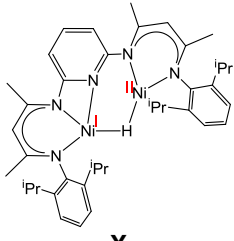
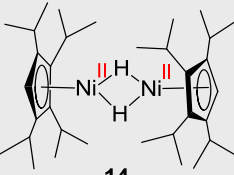
IR-Spektrum in KBr-Pressling, falls es nicht anders ausgedrückt ist.

ss sehr stark, s stark, m mittel, w wenig intensiv, sw sehr schwach, br breit, sbr sehr breit.

Verbindung	Magnetische Messung in festem Zustand	IR-Spektrum bzw. $\bar{\nu}$ der Metallhydridbande, cm^{-1}	NMR-Spektrum/ δ der Hydridprotonen, ppm	RSA-Untersuchung, Å oder °
 <p>I</p>		X=Ph: 1805 X=Me: 1807, 1800, terminal <i>M. Y. Darensbourg</i> 1989, [103]	-14,8 (s, 1H) -15,1 (s, 1H), C_6D_6	
 <p>II</p>		1768 (in C_6D_6), terminal, <i>J. Breitenfeld et al.</i> 2013, [104]	-22, 81 (s, 1H), 400 MHz, C_6D_6	Ni1-HA1: 1,50(2) Ni1-N1: 1,936(2) Ni1-N2: 1,881(2) Ni1-N3: 1,935(2)
 <p>III</p>		950 (br), Schulter ab 890, vermutlich 1052 (w), μ_3 -verbrückt, <i>B. J. Müller et al.</i> 1973, [105]	33,06 (4H), d-THF	
<p>IVa $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoCl}]_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})$</p> <p>IVb $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoBr}]_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-BrI})$</p> <p>IVc $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoI}]_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-I})$</p>		X=Cl: 1108 sw, br 840 w, verbrückt X=Br: 1100 sw, br 836 w, verbrückt X=I: 1096 sw, br 834 w, verbrückt terminal abwesend <i>Macazaga</i> , 1984, [106]	38,28 (CDCl_3 , 200 MHz)	
 <p>1</p>	In der Lösung, nach Evans bei 295 K, C_6D_6 $\mu_{\text{eff}} = 2,39 \mu_B$ $(\mu_{\text{s.o.}} = 2,83)$	<i>F. Zimmer</i> , 2003, [33]	unvollständig charakterisiert	Ni1...Ni2: 2.2707(5) Ni1-H1: 1,466 Ni1-H2: 1,579 Ni2-H1: 1,530 Ni2-H2: 1,514 H1-Ni1-H2: 78,61 H1-Ni1-H2: 98,50

Verbindung	Magnetische Messung in festem Zustand	IR-Spektrum bzw. $\bar{\nu}$ der Metallhydridbande, cm^{-1}	NMR-Spektrum/ δ der Hydridprotonen, ppm	RSA-Untersuchung, Å oder °
 <p style="text-align: center;">V</p>	$\mu_B=3,05 \text{ MB}$ $(\mu_{s.o.}=4,0 \text{ } \mu\text{B})$	3057(w), 2961(ss), 2925(ss), 2867(ss), 1924 (w), 1861(w), 1798 (w), 1582 (w), 1522(ss), 1463(ss), 1437 (ss), 1383(ss), 1474(ss), 1342 (w), 1314 (ss), 1284(w), 1256 (s), 1191 (w), 1174(s), 1101 (s), 1056 (w), 1036(w), 1019 (s), 933 (s), 855 (w), 796 (ss), 763(s), 752 (s), 719 (w), 707(w), 641 (w), 629 (w), 527(w), 454 (w) verbrückt, <i>Limberg et al., 2008/2009, [98], [107], [108]</i>		$\text{Ni1} \cdots \text{Ni2}: 2.3939(6)$ $\text{Ni(1)}-\text{N(1)}: 1.912(2)$ $\text{Ni(1)}-\text{N(2)}: 1.9125(18)$ $\text{Ni(2)}-\text{N(3)}: 1.922(2)$ $\text{Ni(2)}-\text{N(4)}: 1.935(2)$
 <p style="text-align: center;">VI</p>		verbrückt , dreikernig <i>Limberg et al., 2010, [109]</i>		$\text{Ni1} \cdots \text{Ni2}: 2,4611(3)$

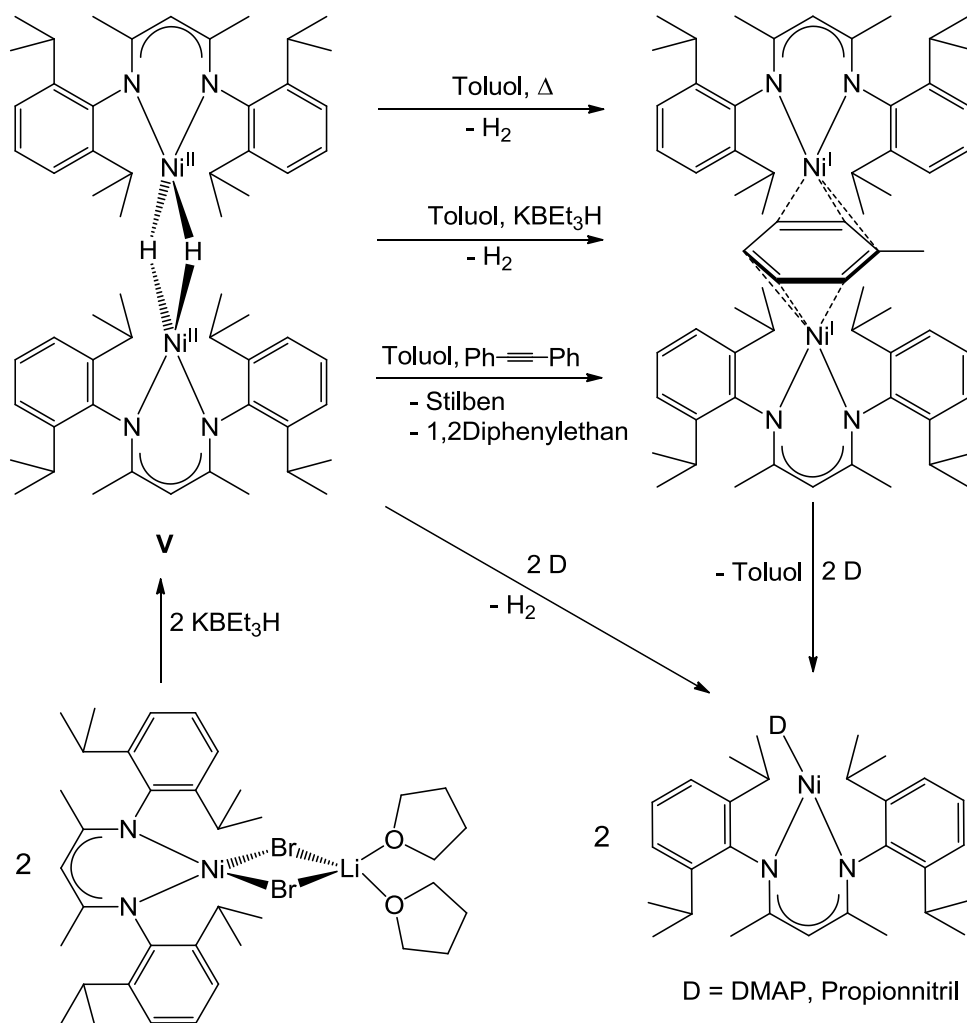
Verbindung	Magnetische Messung in festem Zustand	IR-Spektrum bzw. $\bar{\nu}$ der Metallhydridbande, cm^{-1}	NMR-Spektrum/ δ der Hydridprotonen, ppm	RSA-Untersuchung, Å oder °
 <p style="text-align: center;">VII</p>		verbrückt, <i>Dong et al.</i> , 2012, [110]		Ni1...Ni2: 2,3563(9) $\angle(\text{H-Ni-H})=26,3^\circ$ Ni1-H1: 1.49(4) Ni1-H2: 1.51(3) Ni1-N2: 1.920(3) Ni2-N3: 1.922(3) Ni2-N4: 1.919(3)
 <p style="text-align: center;">VIII</p>		1664, 1584, 1438, 1379, 1319, 1250, 1176, 1098, 1058, 972, 888, 859, 828, 785, 734, 697 verbrückt, <i>Dong et al.</i> , 2012, [110] <i>Dong et al.</i> , 2012, [110]	-14,37 (s, 2H, Ni-H)	Ni1...Ni2: 2.4237(7) Ni1-H1: 1.59(3) Ni1-N1: 1.943(2) Ni1-N2: 1.927(2) Ni1...Na1: 2.8899(15) N1-C1: 1.406(3) C1-C2: 1.364(4) C2-N2: 1.400(3) N1-Ni1-N2: 82.71(9) Ni1-Ni1-Na1: 124.50(4)
 <p style="text-align: center;">IX</p>		1641, 1575, 1462, 1414, 1378, 1320, 1279, 1248, 1163, 1083, 1055, 856, 780, 731, 699 verbrückt, dreikernig <i>Dong et al.</i> , 2012, [110]		Ni1...Ni2: 2,3956(4) Ni1-H1: 1.59(3) Ni1-N1: 1.943(2) Ni1-N2: 1.927(2) Ni1...Na1: 2.8899(15) Na1-O1: 2.336(3) Na1-O2: 2.409(3) N1-Ni1-N2: 82.71(9) Ni1-Ni1-Na1: 124.50(4)

Verbindung	Magnetische Messung in festem Zustand	IR-Spektrum bzw. $\bar{\nu}$ der Metallhydridbande, cm^{-1}	NMR-Spektrum/ δ der Hydridprotonen, ppm	RSA-Untersuchung, Å oder °
 <p style="text-align: center;">X</p>	<p>In der Lösung, nach Evans bei 295 K, d_8-Toluol:</p> <p>$\mu_{\text{eff}}=1,82 \mu_B$ ($\mu_{\text{s.o.}}=1,73 \mu_B$)</p>	<p>3573 (w), 3419 (m), 3058 (w), 2960 (s), 2925 (m), 2867 (m), 1628 (m), 1539 (s), 1457 (s), 1437 (s), 1378 (vs), 1321 (s), 1224 (m), 1187 (m), 1160 (m), 1056 (m), 760 (m),</p> <p>verbrückt,</p> <p>Harder et al., 2013, [111]</p>		<p>Ni1...Ni2: 2.5966(3) N1-Ni1: 1.8800(13) N2-Ni1: 1.8586(14) N3-Ni1: 1.9049(13) Ni1-Ni2: 2.5966(3) Ni2-N4: 1.9493(14) Ni2-N5: 1.8946(13) Ni2-N3: 2.7449(14) Ni1-H1: 1.50(2) Ni2-H1: 1.62(2) N1-Ni1-N2: 94.62(6) N4-Ni2-N5: 96.33(6)</p>
 <p style="text-align: center;">14</p>	<p>$\chi T=1,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 300 K, $g=2,07$, (Spin-only-Wert $2,00 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g=2$)</p> <p>Antiferromagnetische Kopplung zwischen zwei $S=1$ Ni(II) mit dem Singulett ($S_G=0$) Grundzustand oder eine große magnetische Anisotropie mit dem Triplett ($S_G=1$) Grundzustand.</p> <p>$D/k_B=+90$ K</p>	<p>nicht vorhanden</p> <p>Berry et al., 2014, [88]</p>	<p>unvollständig charakterisiert</p>	<p>Ni1...Ni2: 2.28638(3) Ni1-H1: 1.34765[2] Ni1H2: 1.43382[2] Ni1-H1-Ni2: 105.741(1) Ni1-H2-Ni2: 116.0501(9)</p>

C. Limberg et al. [109] beschreiben einen Zweikernkomplex $[(\text{Nacnac})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2\text{Ni}(\text{Nacnac})]$ **V** mit $\text{Nacnac}=[\text{HC}(\text{CMeNC}_6\text{H}_3(\text{iPr})_2)_2]^-$. Das magnetische Moment von **V** im festen Zustand bei Raumtemperatur beträgt $3,05 \mu_B$ pro Komplex und ist niedriger als der erwartete Spin-only-Wert für zwei ungekoppelte High-spin-Ni(II)-Ionen ($4,00 \mu_B$, $g=2,0$), was auf einer antiferromagnetischen Kopplung hinweist.

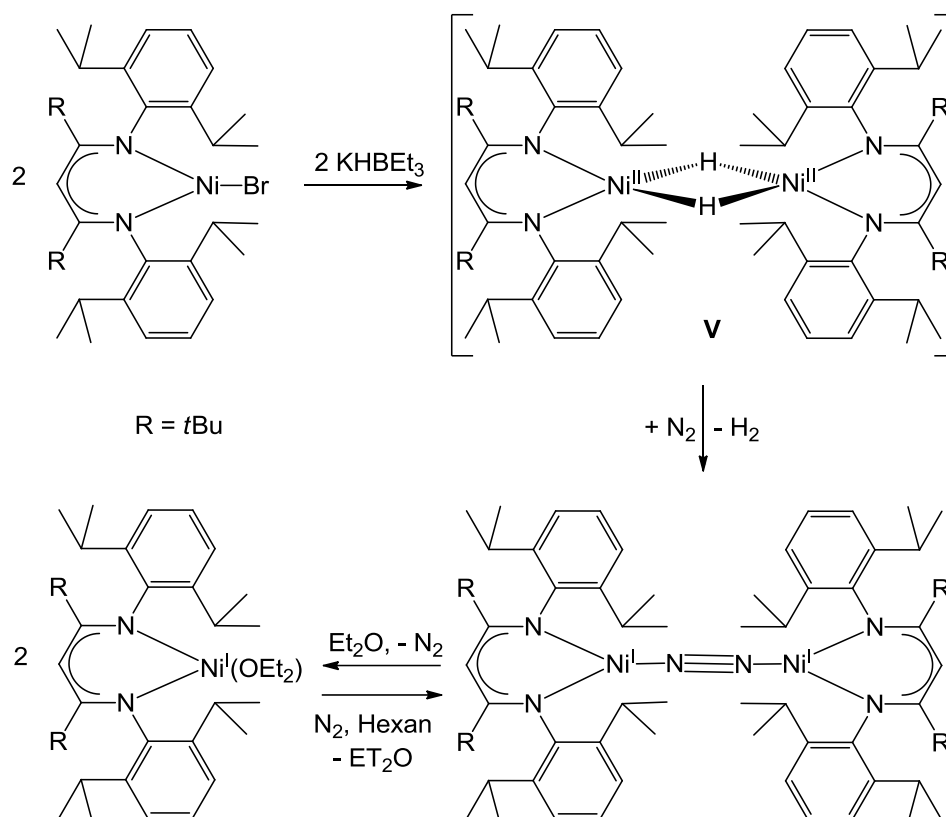
Der β -Diketiminato-Ligand hat sich als ein sehr vielseitiger Ligand etabliert, der sowohl mit Haupt- als auch mit Übergangsmetallen koordinativ ungesättigte Komplexe liefert und hohe sowie niedrige Oxidationsstufen der Metalle stabilisiert. Seine Komplexe zeigen häufig eine

interessante Reaktivität. Der *Limberg*-Komplex **V** wurde aus dem Dibromid $\text{LNi}(\mu\text{-Br})_2\text{Li}(\text{thf})_2$ erhalten und enthält Hydridobrücken. $\text{Ni1}\cdots\text{Ni2}$ -Abstand beträgt $2.3939(6)$ Å. Dieser Komplex ist hochreaktiv und kann unter Abspaltung von Wasserstoff Ni(I) -Komplexe bilden (siehe Schema 13).



Schema 13: Synthese und Reaktivität von Pfirrmann-Dihydrid-Komplex $[\text{L}^{\text{Me}}\text{Ni}(\mu\text{-H})_2\text{NiL}^{\text{Me}}]$ **V** [98].

Noch spannender ist die *Limberg'sche* Umsetzung von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{NiBr}]$ bzw. $[\text{L}^{\text{Me}}\text{NiBr}]$ mit KBet_3H in einer Distickstoffatmosphäre in Hexan mit der Bildung von rotbraunem $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2)\text{NiL}^{\text{tBu}}]$, während ähnliche Bedingungen im Fall von L^{Me} zur Bildung einer grünen Lösung führten (siehe Schema 14).



Schema 14: Weitere Reaktivität der Limberg-Dihydrid-Komplexes $[L^{\text{Me}}\text{Ni}(\mu\text{-H})_2\text{Ni}L^{\text{Me}}]$ **V** [107].

In $[L^{\text{tBu}}\text{Ni}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2)\text{Ni}L^{\text{tBu}}]$ -Komplex wird das N_2 -Molekül in einem end-on-Bindungsmodus koordiniert, wobei es zwei dreifach koordinierte Nickelzentren verbrückt. Eine T-förmig planare Koordinationssphäre wird häufig in Ni(I)-Komplexen von β -Diketiminatoliganden beobachtet. Die EPR-Spektren deuten ebenfalls auf die Oxidationszahl +1 an den Nickelionen hin. Das magnetische Moment für zwei ungekoppelte oder sehr schwach gekoppelte Metallzentren, gemessen nach der Evans-Methode in C_5D_{12} , beträgt $\mu_{\text{eff}} = 2.40 \mu_{\text{B}}$ und stimmt mit dem Spin-only-Wert für zwei ungekoppelte Ni(I)-Ionen $2.45\mu_{\text{B}}$ überein [107].

Anscheinend ist das von C. Limberg et al. [109] gewonnene Dihydrid $[\{L^{\text{tBu}}\text{NiH}\}_2]$ wegen der sterischen Spannung noch reaktiver als $[\{L^{\text{Me}}\text{NiH}\}_2]$, so dass sogar der Kontakt mit N_2 die H_2 -Eliminierung auslöst. Infolgedessen bildete sich der stabilere Komplex $[L^{\text{tBu}}\text{Ni}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2)\text{Ni}L^{\text{tBu}}]$ in einer Distickstoffatmosphäre in Hexan, in dem die Nickel-Zentren nur dreifach koordiniert sind und sterische Spannungen durch die längere Brücke vermindert werden. Der N_2 -Ligand wird innerhalb von zehn Minuten leicht durch andere Liganden verdrängt. Im Kontakt mit Diethylether bildet sich unter N_2 -Entwicklung der Komplex $[L^{\text{tBu}}\text{Ni}(\text{OEt}_2)]$, der in einer Distickstoffatmosphäre wieder zu $[L^{\text{tBu}}\text{Ni}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2)\text{Ni}L^{\text{tBu}}]$ reagiert, wenn es in Hexan gelöst wird. Die H_2 -Eliminierung aus $[\{L^{\text{Me}}\text{NiH}\}_2]$, wurde nur beim Einsatz stärkerer, neutraler Donorliganden beobachtet [107].

Der Ni...Ni Abstand in einem von *Dong et al.* [110] erhaltenen Komplex $[(L^-)Ni(II)(\mu-H)_2Ni(II)(L^-)]$ **VII** beträgt 2,3563(9) Å und ist etwas kürzer als in dem von *C. Limberg* beschriebenen Komplex **V**.

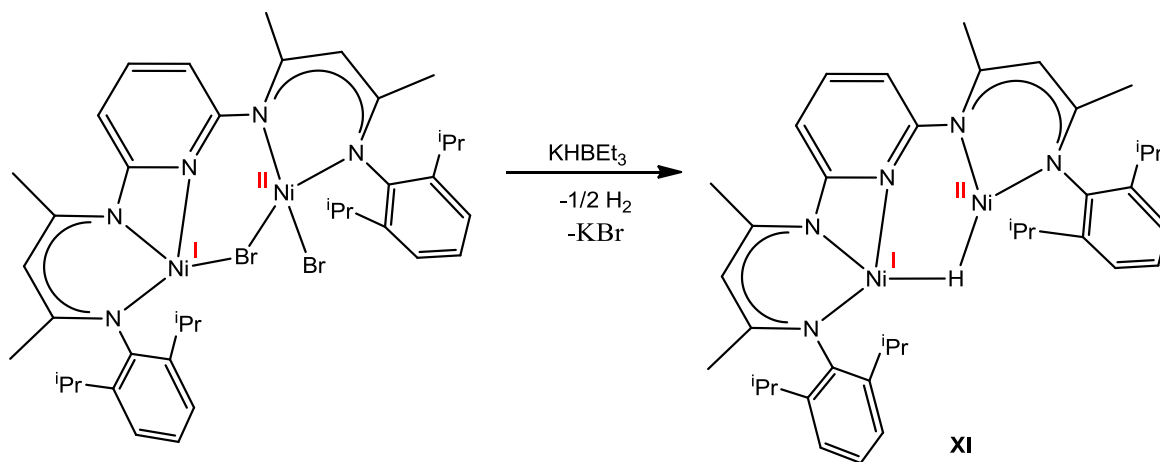
Der Ni...Ni Abstand in einem zweikernigen quadratisch-planaren Komplex $[M(DME)_2[L_2Ni(\mu-H)_2NiL_2]]$ **VIII** beträgt 2,4237(7) Å [110]. Jedes Nickel-Atom ist durch einen Chelatliganden und zwei verbrückende Hydridoliganden vierfach koordiniert.

Interessant ist auch der *Dong'sche* dreikernige Komplex $[Ni(\mu-H)_2Ni(\mu-H)_2Ni]$ **IX** mit verbrückenden Hydridoliganden. Er besitzt eine Boot-Konformation mit einer zentralen NiH_4 -Einheit und zwei endständigen Nickelatomen [110]. Der Ni-Ni-Ni-Winkel beträgt 156°, der Ni...Ni-Abstand ist mit 2,3956(4) Å länger als im Dreikernkomplex $[Ni_3(dpa)_4Cl_2]$ von *Berry et. al.* mit $dpa=di-2,2'$ -pyridylamid und Ni...Ni 2,284(1) Å [111].

Bei dreikernigen Nickel-Hydrid-Komplex von *C. Limberg* mit dem β -Diketiminat-Ligand $K_2[(Nacnac)Ni(\mu-H)(\mu-H)(Nacnac)]$ **VI** (siehe Tabelle 30) [109] liegen jedoch drei Nickelatome auf einer Geraden. Der Ni_3H_4 -Kern besteht aus einem Ni(II)- und zwei Ni(I)-Zentren, die anti-ferromagnetisch gekoppelt sind. Der Ni...Ni-Abstand beträgt in diesem Fall 2,4611(3) Å.

Im Kontakt mit deuterierten Lösungsmitteln wie Toluol- d_8 oder Benzol- d_6 , tauscht er seine Hydridliganden gegen Deuterid aus. Der H/D-Austausch wird auch in einer H_2/D_2 Atmosphäre beobachtet. (Mehr von H/D-Austausch wird in Kapitel 3.4.2.1 erläutert.)

2013 erhielten *S. Harder et al.* [111] statt des erwarteten $[(PYP)Ni(II)(\mu-H)]_2$ -Komplexes ($PYP=\{[NC(Me)C(H)C(Me)C_6H_3(iPr)_2]_2(C_5H_3N)\}$) den gemischtvalenten $[(PYP)Ni(I)(\mu-H)Ni(II)]$ -Komplex **X**. Anscheinend ist ein $[(PYP)Ni(II)(\mu-H)]_2$ -Komplex während seiner Reaktion (siehe Schema 15) zunächst entstanden, da jedoch β -Diketiminato-Liganden die Ni(I)-Oxidationsstufe stabilisieren, bevorzugte das System ein H-Atom, indem H_2 eliminiert wurde.



Schema 15: Synthese eines gemischtvalenter Nickelhydrid-Komplexes nach Harder [111].

Eines von zwei Nickelzentren wird durch seinen Liganden in einer verzerrten quadratisch-planaren Koordination umgeben, während das zweite sich in einer trigonalen Koordinationssphäre befindet. Der Ni...Ni Abstand ist 2,5966(3) Å. Das magnetische Moment, bestimmt nach der Evans-Methode bei RT, beträgt $\mu_{\text{eff}} = 1,82 \mu_{\text{B}}$ ($\mu_{\text{s.o.}}=1,73 \mu_{\text{B}}$), stimmt mit dem Ergebnis des ESR-Spektrums überein und ist typisch für Ni(I)-Verbindungen mit einem ungepaarten Elektron.

2014 isolierten *J.F. Berry et al.* [88] den Hydridokomplex $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **14** mit dem Ni1...Ni2-Abstand von 2.28638(3) Å, nähere Informationen folgen in Kapitel 3.1.3.

Der paramagnetische thermisch stabile, in allen gängigen Lösungsmitteln gut lösliche, braune, mäßig luftempfindliche Bis[(μ -hydrido)(η^5 -tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel]-Komplex **1** wurde 2003 von *F. Zimmer* in sehr guter Reinheit isoliert und kristallographisch bestätigt. Das magnetische Moment, bestimmt nach der Evans-Methode bei RT, beträgt $\mu_{\text{eff}}=2,39 \mu_{\text{B}}$ und liegt deutlich unter dem theoretischen Wert von $\mu_{\text{s.o.}}=2,83 \mu_{\text{B}}$ für zwei ungepaarte Elektronen [33]. Eine genaue Interpretation ist erst nach der Durchführung der magnetischen Messung am Festkörper möglich. Jedoch könnte man diese Erkenntnisse mit den von *J.F. Berry et al.* [88] (siehe 3.1.3) beschriebenen magnetischen Eigenschaften von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ -Komplex **14** gut vergleichen und diese Abweichung mit der antiferromagnetischen Kopplung der beiden Ni(II)-Zentren erklären.

Die von *J.F. Berry et al.* [88] angegebenen spektroskopischen Daten sind unvollständig. Für die weitere Forschung war es aber wichtig, NMR-Signale sicher zuzuordnen. Deshalb wurde der Dihydrid-Komplex $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1** hergestellt und vollständig charakterisiert (siehe Kapitel 3.3.3).

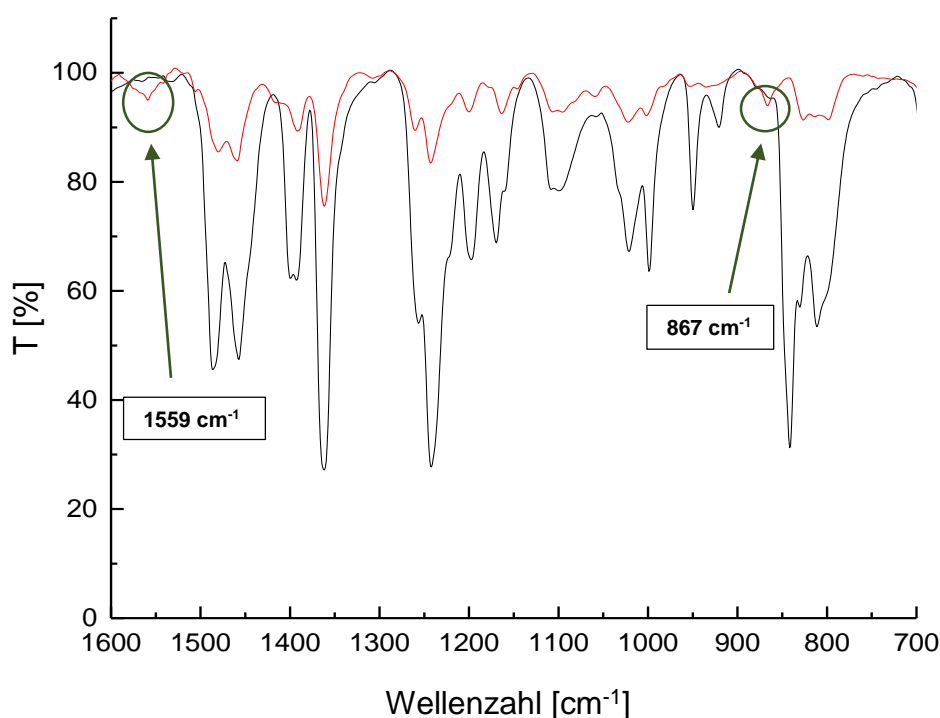
3.3.3.4 IR-Untersuchung

Die Zuordnung der Metallhydridbanden im IR-Spektrum ist immer mit gewissen Schwierigkeiten verbunden. Tabelle 30 in Kapitel 3.3.3.3 zeigt, dass die Metallhydridbanden nicht immer zugeordnet werden können oder nur als schwache und breite Bande detektiert wurden. Auch Tabelle 31 zeigt die Lage der Metallhydridbande im IR-Spektrum der Metallhydride (terminal und verbrückt).

Tabelle 31: Die Zuordnung der Metallhydridbanden im IR-Spektrum.

Verbindung	IR-Spektrum $\bar{\nu}$ der Metallhydridbande, cm^{-1}	Literatur
M-H	ca. 2000 (br, w), terminal, mehrere Beispiele konnten durch Deuteriumsubstitution gesichert werden.	[112]
M-H	2200-1600, terminal (sbr oder abwesend)	[113] [114]
$\text{M}_2(\mu\text{-H})$	1600-800, verbrückend (br oder abwesend)	

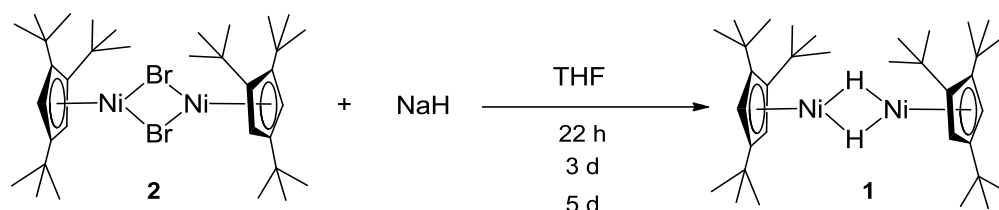
Um eine Aussage bezüglich der Lage der ($\mu\text{-H}$)-Banden im IR-Spektrum von Komplex **1** machen zu können, wurde das IR Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1** (rot) versus $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ **2** (schwarz) aufgetragen (Abbildung 68).

Abbildung 68: IR-Vergleichsspektrum von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1** (rot) und $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ **2** (schwarz).

Man kann deutlich sehen, dass im Spektrum von Dihydrid **1** zwei neue Banden bei $1559,17 \text{ cm}^{-1}$ und $867,81 \text{ cm}^{-1}$ auftauchen, die schwach und breit sind und mit den Werten in Tabelle 30 (Komplexe **I**, **II**, **III**, **IVa**, **IVb** und **IVc**) und Tabelle 31 übereinstimmen.

Das IR-Spektrum bestätigt somit die Entstehung des Dihydridokomplexes $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1**.

3.3.4 Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Natriumhydrid in THF



J.F. Berry et al. [88] beschreiben die Entstehung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ bei der Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit NaH nach 22 Stunden in THF mit einer isolierten Ausbeute von 40 % nach der Kristallisation.

Die Reaktion von Natriumhydrid mit dem Nickelbromid-Edukt 2 wurde in dieser Arbeit untersucht. Dabei wurde die Reaktionszeit von 22 Stunden bis fünf Tagen variiert.

3.3.4.1 ^1H -NMR-Spektrum

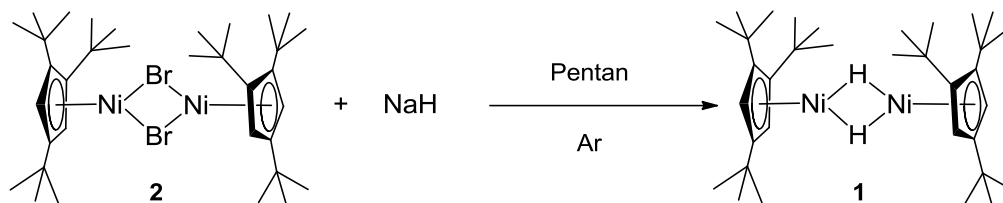
Laut NMR-Untersuchungen wurde bei der Reaktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ mit NaH in THF erst nach einer Reaktionszeit von drei Tagen Dihydrid im Rohgemisch mit einem Stoffmengenverhältnis (als Molenbruch angegeben) von ca. 0,6 detektiert. Nach fünf Tagen trat die vollständige Zersetzung des Eduktes bis zum hellgelben Tri(tert.-butyl)cyclopentadien und einem schwarzen Rückstand ein, der mit großer Wahrscheinlichkeit elementares Nickel und Natriumbromid enthält.

Reaktionszeit, h	Produkte	Anteil*
22	Edukt: $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$	ca. 0,80
	andere	ca. 0,20
3	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$	ca. 0,60
	andere + $\text{HCp}^{\text{'''}}$	ca. 0,40
5	Zersetzung des Eduktes + $\text{HCp}^{\text{'''}}$	

*das Stoffmengenverhältnis wird als Molenbruch angegeben

Um den Reaktionsablauf zu klären, wurde die Umsetzung von 2 mit Natriumhydrid in Pentan wiederholt (siehe Kapitel 3.3.5). Dabei wurde die Argon-Schutzgasatmosphäre während der Reaktion mehrmals erneuert, um den möglicherweise während der Reaktion gebildeten Wasserstoff zu entfernen, um somit nur die Reduktion zu priorisieren (siehe Kapitel 3.4.2).

3.3.5 Reaktion von $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]_2$ mit Natriumhydrid in Pentan



Bei diesem Ansatz wurden die Reaktionsbedingungen im Vergleich zu Kapitel 3.3.4 verändert, um die Frage zu klären, ob Natriumhydrid nur als Reduktionsmittel oder auch als Hydrierungsmittel wirkt. Um andere Hydridquellen auszuschließen, wurde die Reaktion in Pentan durchgeführt. Zudem wurde die Argonschutzgasatmosphäre mehrmals erneuert, um den während der Reaktion möglicherweise entstehenden Wasserstoff aus dem System zu entfernen und so eine etwaige Hydrierung zu verhindern. Nach einer Gesamtreaktionszeit von sechs Tagen wurde das braune Produkt isoliert.

3.3.5.1 ^1H -NMR-Spektrum

Die ^1H -NMR-Untersuchung von 1 zeigte eine Bildung von $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]_2$ 1. Die chemische Verschiebung entspricht genau den in Kapitel 3.3.3 besprochenen Signalen.

3.3.5.2 ESI-MS-Untersuchung

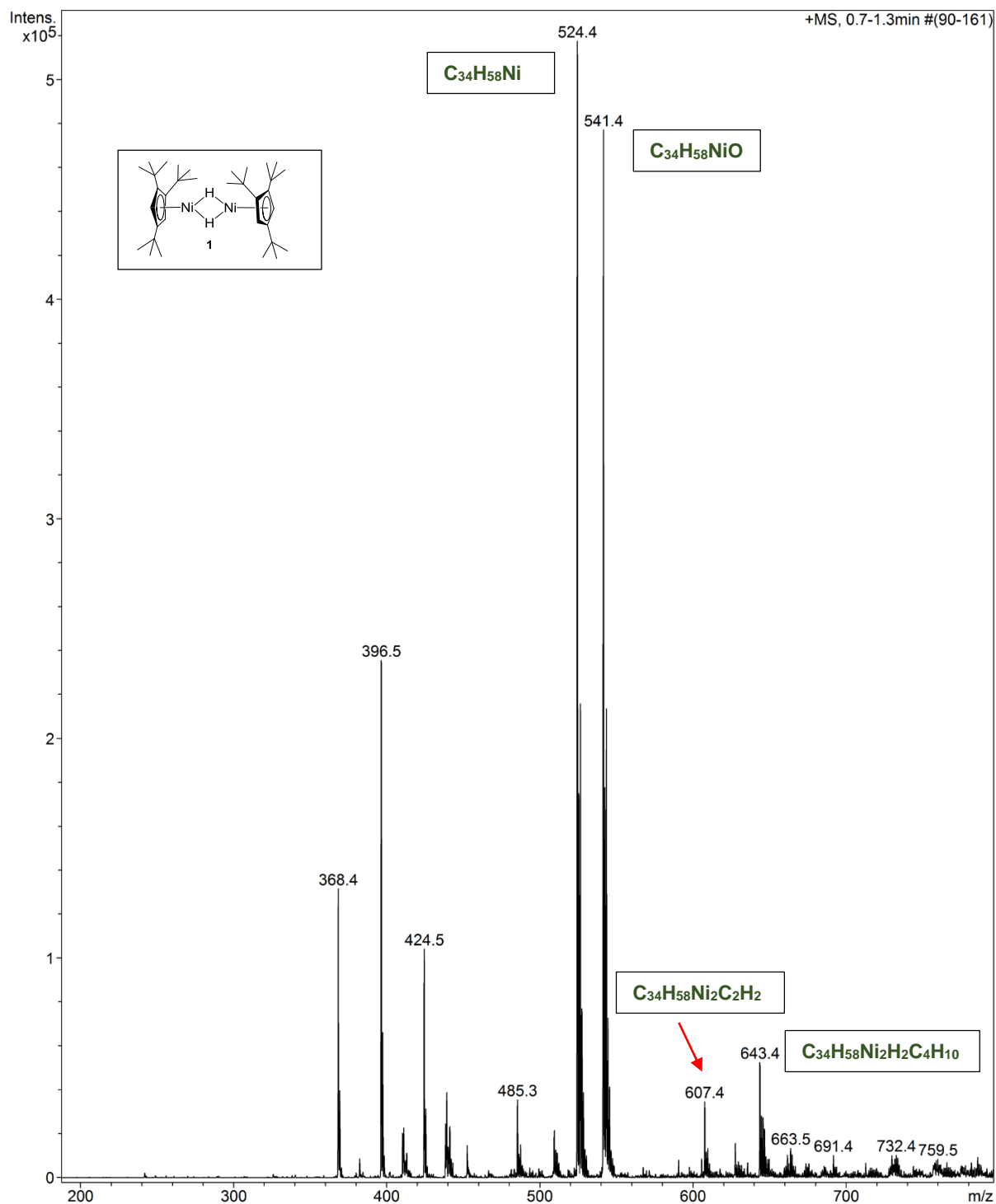


Abbildung 69: ESI-MS von **1** in THF. Gesamte Messung.

Die Abbildung 69 zeigt die ESI-MS-Untersuchung von **1** bei der Reduktion mit dem Natriumhydrid und beweist auch in diesem Fall die Entstehung des Dihydrids **1**. Da die Signale sich

bei dieser Messung etwas von denen im Kapitel 3.3.3 unterscheiden, werden sie hier genauer betrachtet.

Tabelle 32: ESI-MS-Signale des Dihydrids **1** aus der Reduktion des Dibromids **2** mit NaH in Pentan.

Produkt: $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ 1 ; $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{Ni}_2$; exakte Masse: 584,34				
m/z der Messsignale	Intensität %	abgespaltene Fragmente	Zuordnung	exakte Masse
524,2	100	$[\text{Cp}_2^{\text{***}}\text{Ni}]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}$	524,39
541,4	82,10	$[\text{Cp}_2^{\text{***}}\text{NiO}]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{NiO}$	540,38
607,4	6,8	$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2\text{C}_2\text{H}_2]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{C}_2\text{H}_2$	608,34
643,4	10,5	$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_{10}]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_{10}$	642,42

In der Tabelle 32 sind die wichtigsten gemessenen Signale aufgeführt.

Bei $m/z = 524,2$ wurde Hexa(tert.-butyl)nickelocen **4** detektiert.

Die Spezies bei $m/z=541,4$ entspricht formal $[\text{Cp}_2^{\text{***}}\text{NiO}]$. Das simulierte Isotopenmuster zur Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{NiO}$ stimmt mit dem der isolierten Spezies überein.

Die Spezies bei $m/z=607,4$ könnte zu $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2\text{C}_2\text{H}_2]$ und bei $m/z=643,4$ zu $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_{10}]$ zugeordnet werden. Die simulierten Isotopomerenmuster zur Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{C}_2\text{H}_2$ bzw. $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_{10}$ stimmen mit denen der isolierten Spezies mit $m/z=607,4$ bzw. $m/z=643,5$ überein (siehe Abbildung 71 bzw. Abbildung 72).

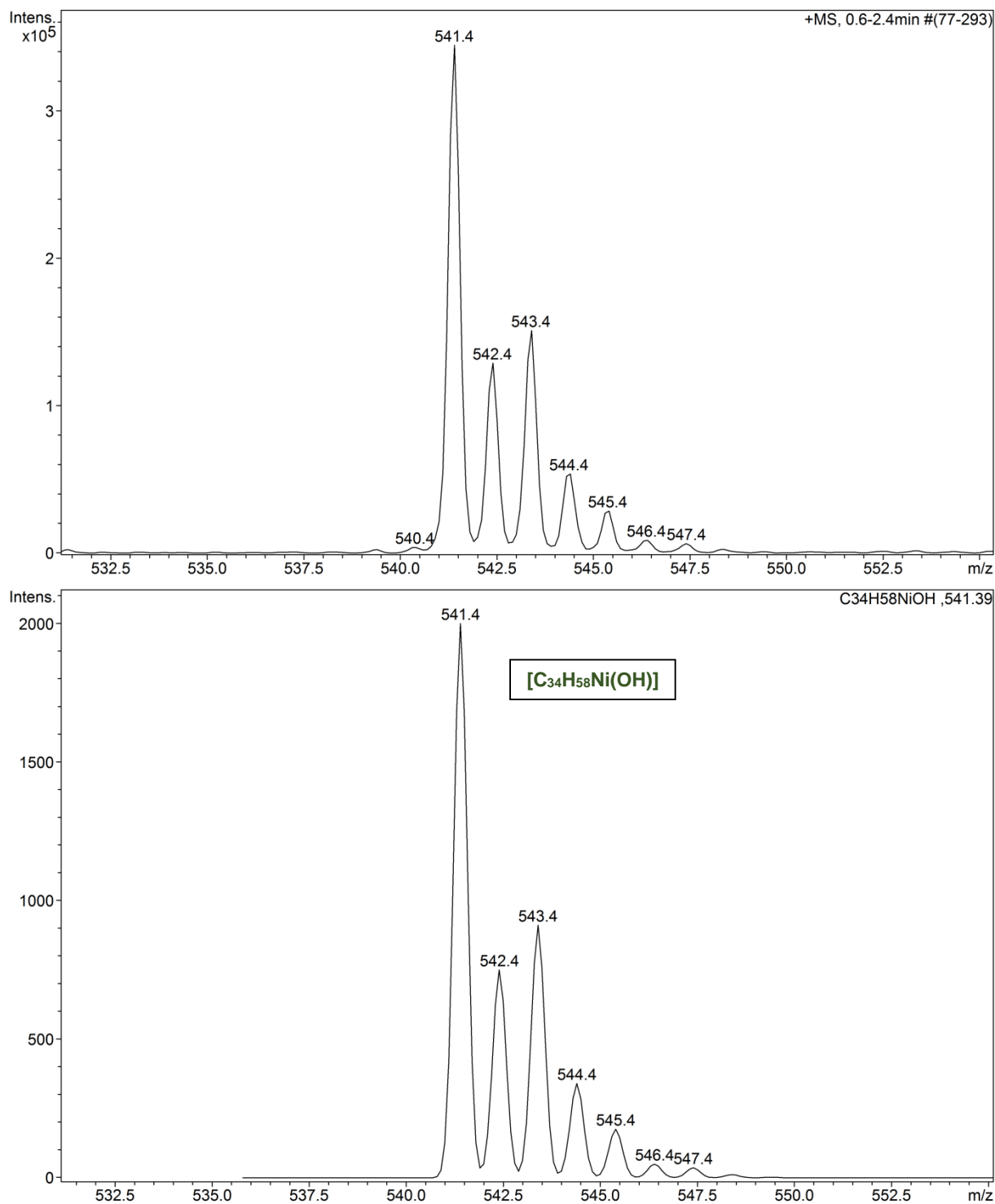


Abbildung 70: Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $C_{34}H_{58}NiOH$ (unten) stimmt mit dem der isolierten Spezies (oben) überein.

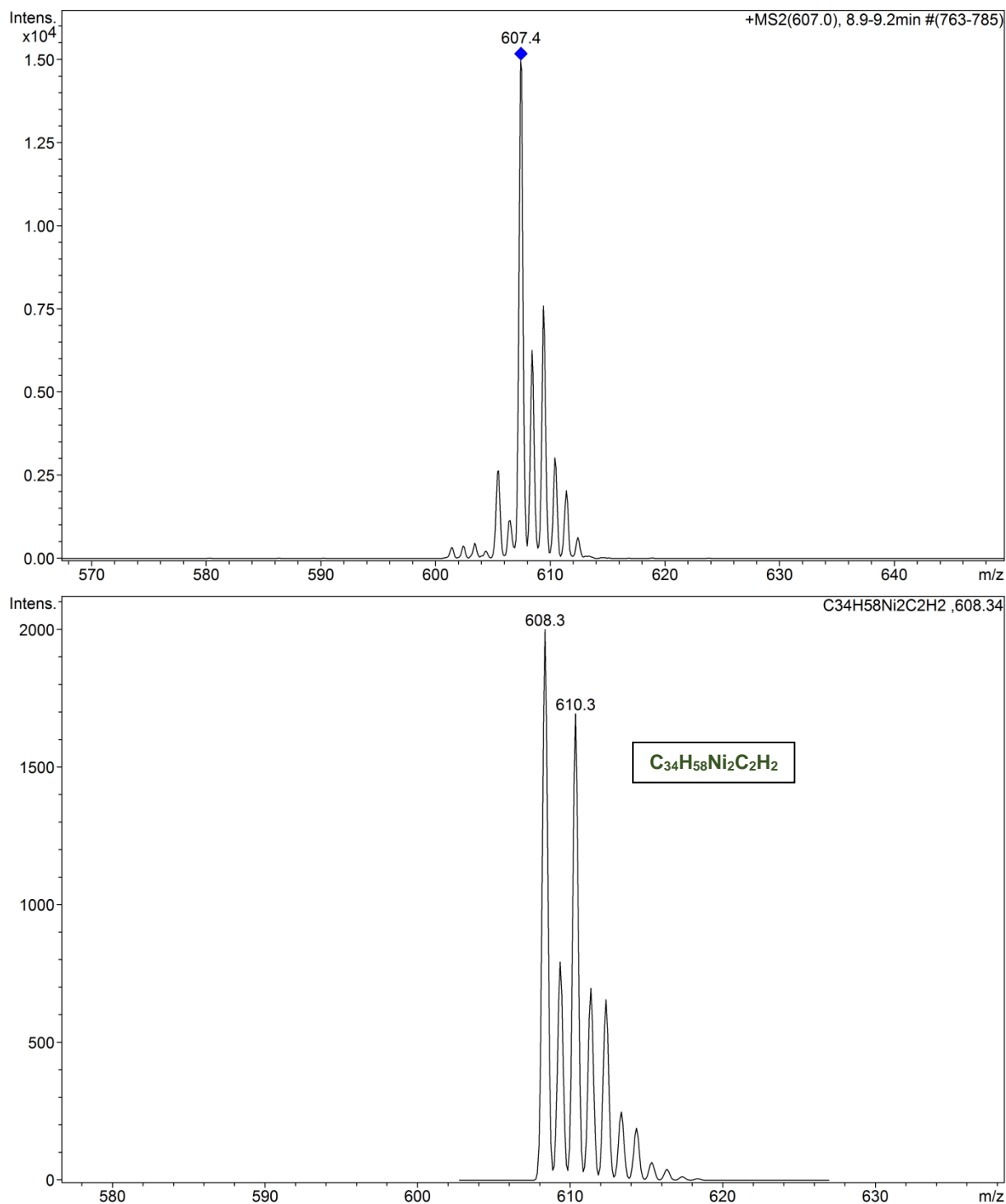


Abbildung 71: Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $C_{34}H_{58}Ni_2C_2H_2$ (unten) stimmt mit dem der isolierten Spezies mit $m/z=607,4$ (oben) überein. Eine blaue Raute markiert das Signal einer isolierten Spezies.

Eine blaue Raute auf der ESI-MS Abbildung markiert die Massenzahl einer Spezies, die in einer Ionenfalle isoliert und hernach fragmentiert wurde.

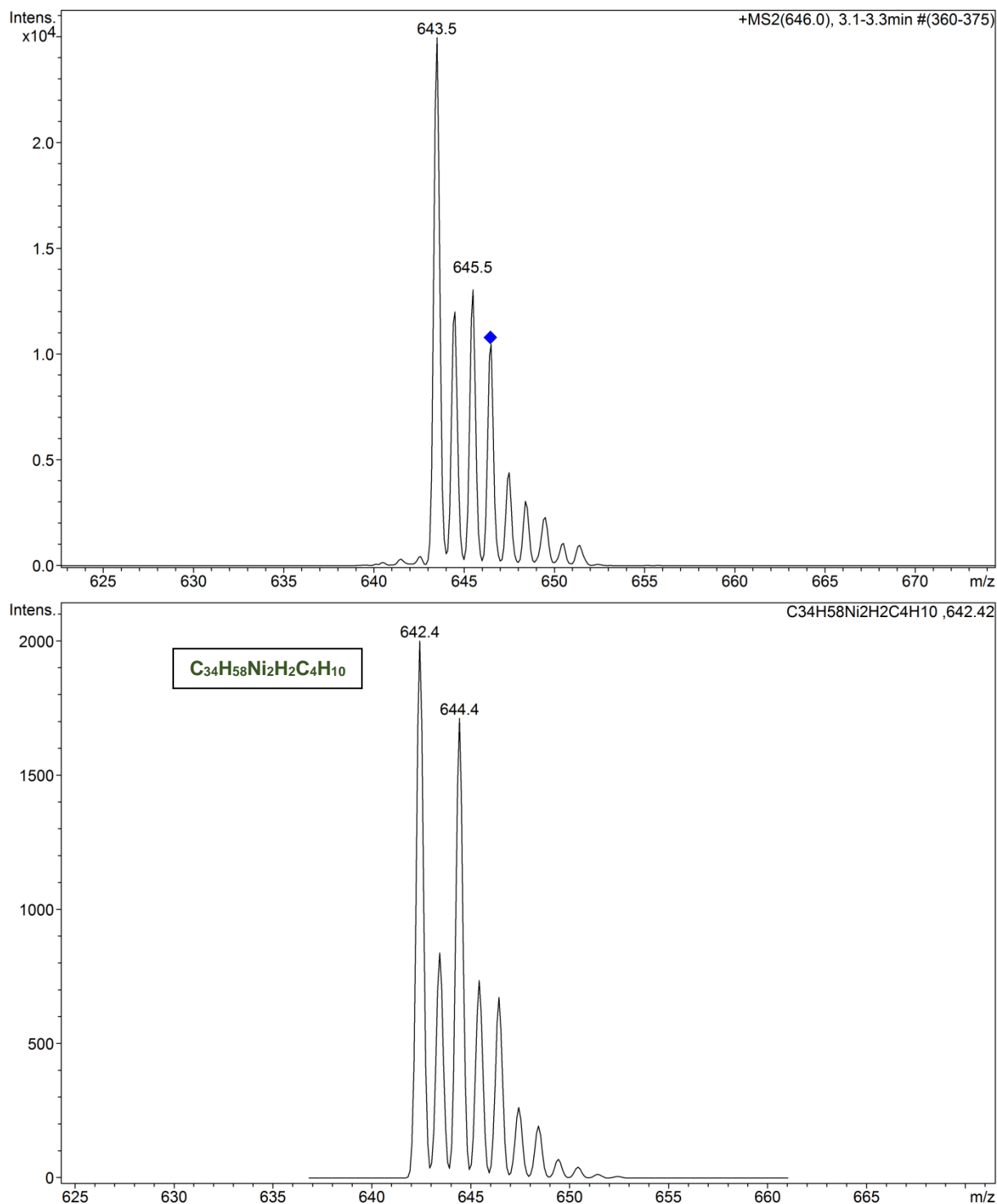


Abbildung 72: Das Isotopomenmuster zur Formel $C_{34}H_{58}Ni_2H_2C_4H_{10}$ der isolierten bei $m/z=643,5$ (oben) und der simulierten (unten) Spezies stimmen überein.

Bei der Fragmentierung von $m/z=643,5$ entsteht das Fragment $m/z=586,4$, das dem Dihydrid 1 genau entspricht. Die Abbildung 73 zeigt Musterübereinstimmung der isolierten Spezies mit $m/z=586,4$ mit der theoretischen Simulation.

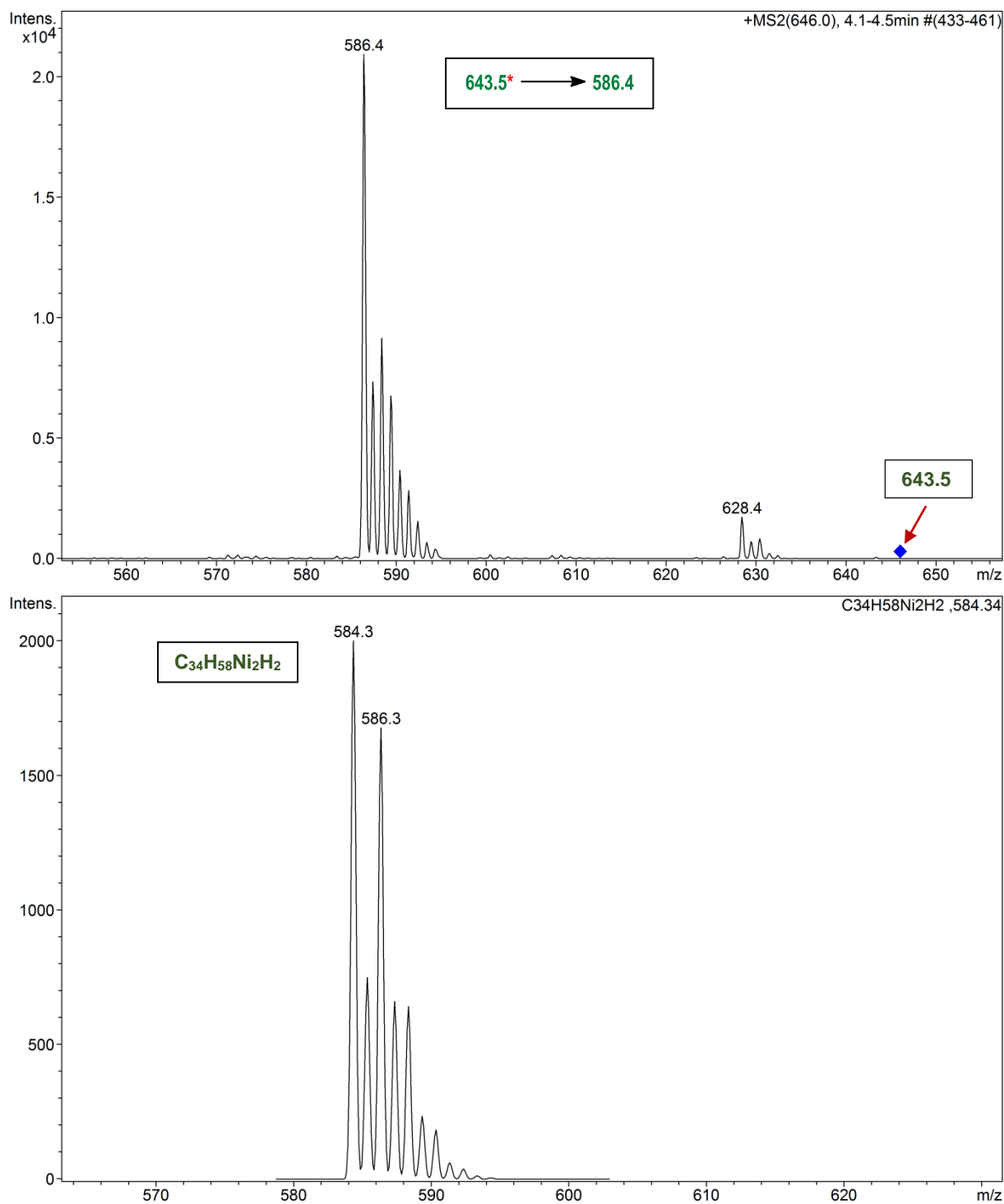
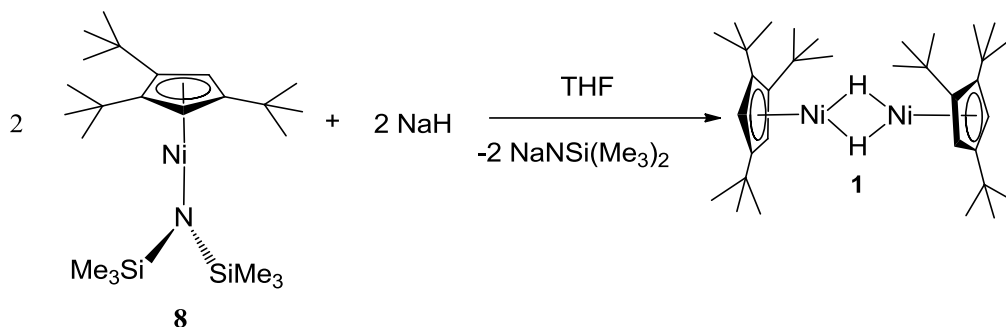


Abbildung 73: Die Fragmentierung von $m/z=643,5$ liefert die Spezies mit $m/z=586,4$ (oben.) Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $C_{34}H_{58}Ni_2H_2$ stimmt mit dem der isolierten Spezies überein (unten).

Die ESI-MS-Untersuchung bestätigt auch in diesem Fall die Entstehung von Dihydrid **1**.

3.3.6 Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ mit NaH in THF



Die Isolierung und die Charakterisierung des $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Komplexes **8** ist in Kapitel 3.5.1 zu finden. Bei der Reaktion von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ **8** mit NaH in THF entstand ebenfalls das Dihydrid **1** in guter Reinheit.

Die NMR-Untersuchung zeigte ebenfalls die Bildung von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$. Die chemische Verschiebung entspricht genau den in Kapitel 3.3.3 besprochenen Signalen.

Fazit: Der $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ -Komplex **1** konnte auf verschiedene Weise gewonnen werden (siehe Abbildung 74). Die genaue Charakterisierung ist in Kapitel 3.3.3 zu finden.

Das erhaltene Produkt ist in allen Fällen etwas teerig und sollte zur Verbesserung der Konsistenz bei -20°C aus Pentan auskristallisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Dihydrid **1** bei den orientierenden Versuchen als Rohprodukt verwendet.

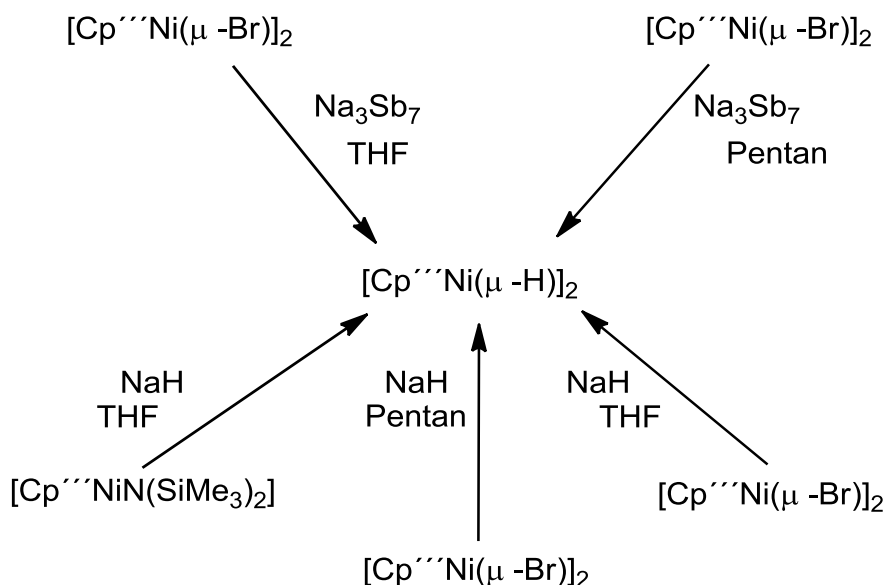
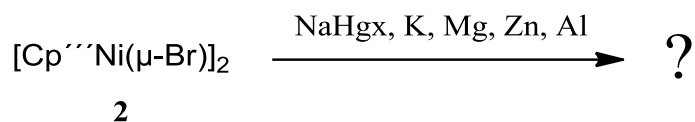


Abbildung 74: Synthesewege für das Dihydrid **1**.

3.4 1,1', 2,2', 4,4'-Hexa(tert.-butyl)dinickelocen

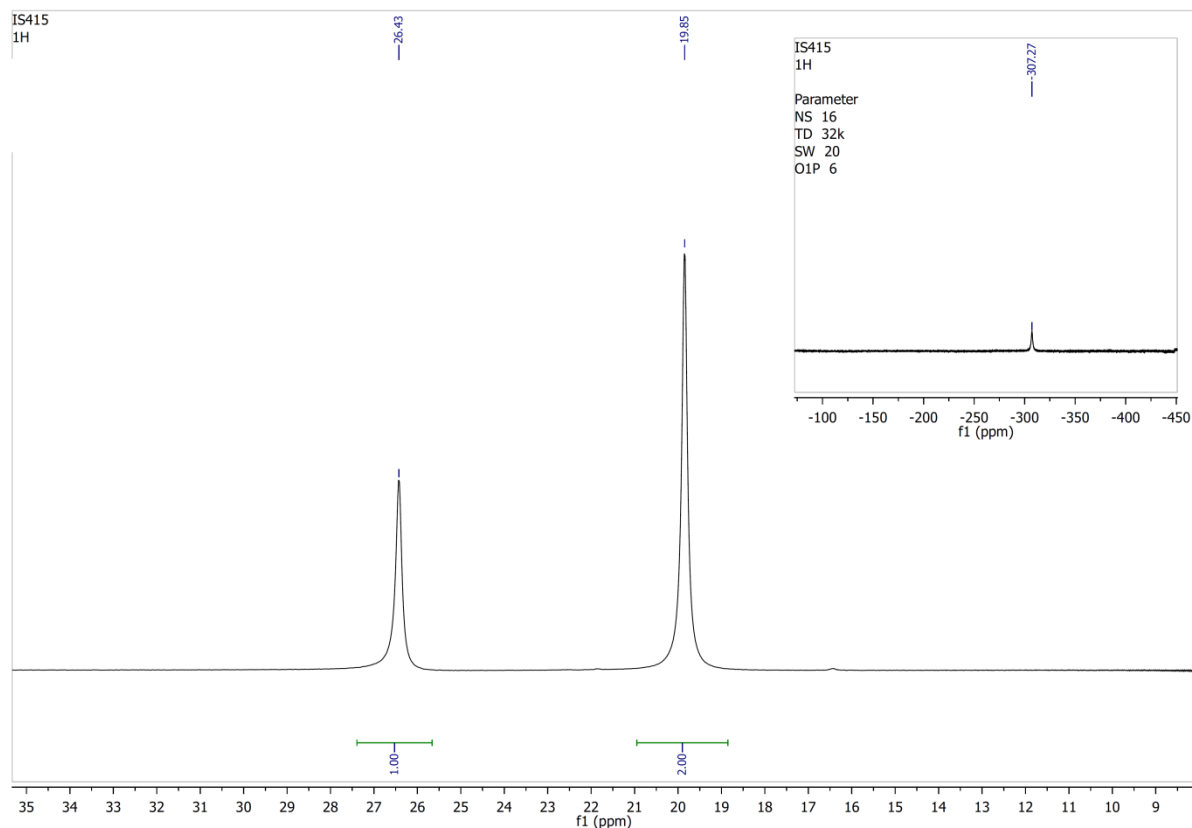
3.4.1 Reaktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ mit NaHg_x , elementarem Kalium, Magnesium, Zink und Aluminium



Da die Umsetzung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ mit elementarem Kalium in Pentan zur Zersetzung der Ausgangsverbindung führte, wurden die reduzierenden Eigenschaften von Natriumamalgam, Magnesium, Zink und Aluminium bei der Reaktion mit $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ in Pentan untersucht.

Für die Metallaktivierung wurde Aluminium nicht mit HgCl_2 aktiviert, um einen möglichen Quecksilbereinbau zu vermeiden. Hinweise dazu lieferten Experimente vom *T. Dezember* bei der Reduktion von [Dicarbonyl(η^5 -penta-isopropylcyclopentadienyl)-eisen(II)bromid] mit NaHg_x in THF [115], [116], [117]. Später wurde diese Befürchtung nicht bestätigt.

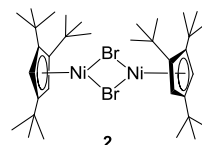
Zur Aktivierung wurde Aluminiumgrieß mit Glassplittern im Mörser zerrieben. Die eingesetzten Magnesium- und Zinkspäne wurden über Nacht mit Glassplittern gerührt. Anschließend wurden die Edukte im 5-fachen Überschuss zugesetzt. Die Reaktionsdauer betrug 2 Wochen. Nach der Aufarbeitung wurden orange-braune, mikrokristalline Feststoffe in guter Ausbeute erhalten, die sich sehr gut bei 3°C auskristallisieren lassen.

3.4.1.1 ^1H -NMR-SpektrumAbbildung 75: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ 2 in C_6D_6 .

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ 2 (siehe Abbildung 75) wurden Signale von Edukt $[(\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ in Form von zwei Singulett bei 26,4 ppm (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) und bei 19,9 ppm (18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) detektiert. Im negativen Bereich bei -307,3 ppm wurden die Ringprotonen detektiert. Diese Signale stimmen mit den Literaturwerten überein [33], [76], siehe auch Kapitel 3.1.1.

Tabelle 33: Signalzuordnung im NMR von 2.

Verschiebung, ppm	Halbwertsbreite, Hz	Zuordnung
26,4	30	br, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
19,9	23	br, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
-307,3	435	s, 4H, Cp''' -Ring-H



3.4.1.2 ESI-MS-Untersuchung

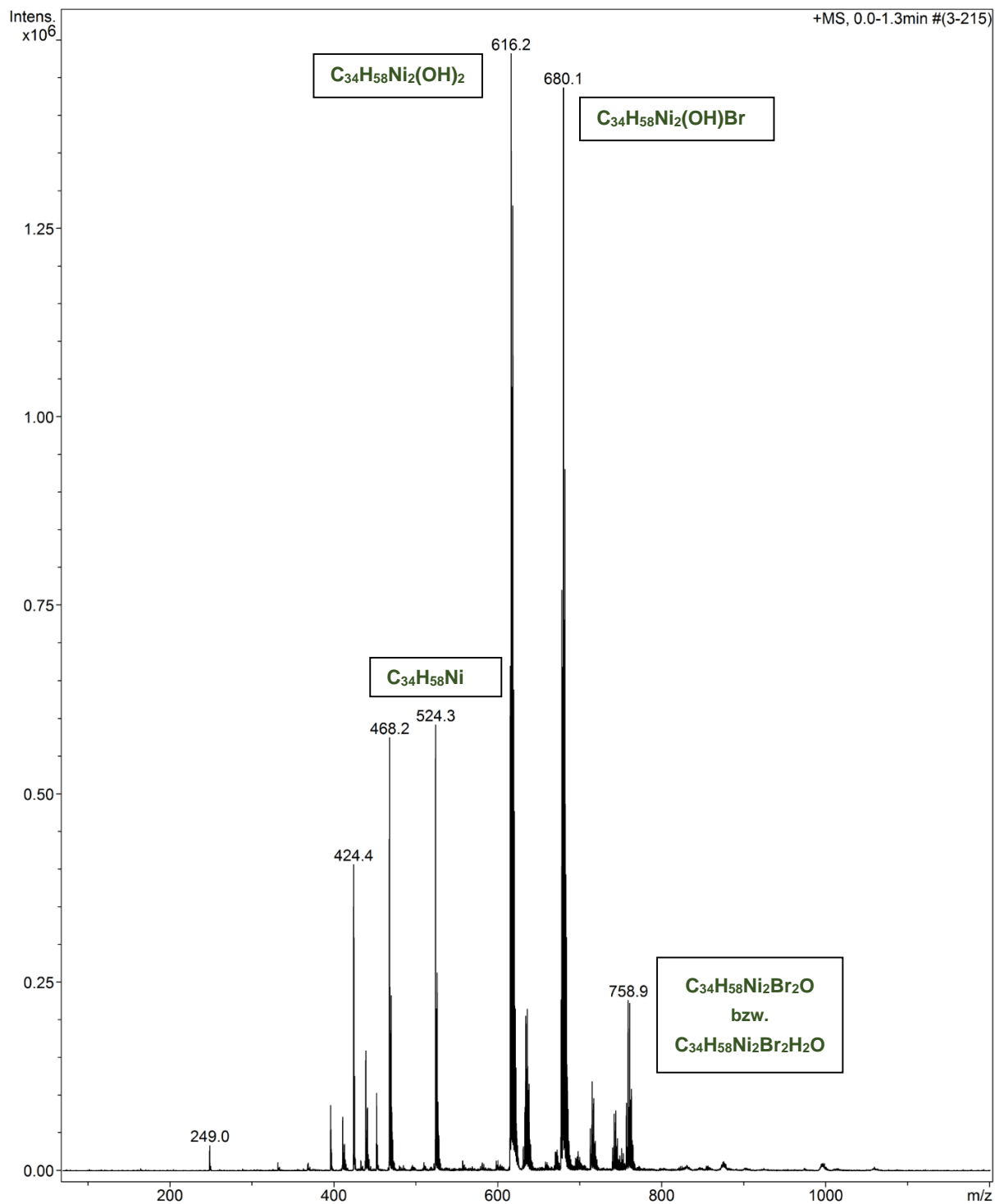


Abbildung 76: Die ESI-MS-Untersuchung von 2 in THF. Gesamte Messung.

Im ESI-Massenspektrum von $[(Cp^{***}Ni(\mu-Br))_2]$ 2 wurden vier intensive Signale mit $m/z = 524,2$; $616,2$; $680,1$ und $758,9$ detektiert. Die Zuordnung der Signale zeigt die Tabelle 34.

Tabelle 34: ESI-MS-Signale von Dibromid 2 nach der Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel in Pentan.

Produkt: $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2 \text{ 2 ; } \text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{Br}_2$; exakte Masse: 740,16				
m/z der Messsignale	Intensität, %	abgespaltene Fragmente	Zuordnung	exakte Masse
524.2	39,4	$[\text{Cp}_2^{\text{***}}\text{Ni}]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}$	524.39
616.2	100	$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-OH})_2]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2(\text{OH})_2$	616.33
680.1	96,0	$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Br})]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{Br}(\text{OH})$	678.25
758.9	12,3	$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})_2](\text{O})$ bzw. $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})_2]\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{Br}_2\text{O}$ bzw. $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}$	756.16 bzw. 758.17

Der Spezies bei $m/z = 524,2$ kann Hexa(tert.-butyl)nickelocen 4 zugeordnet werden. Da dieser Komplex 4 stabil ist und während der Aufnahme des ESI-MS Spektren entsteht, ist er ständiger Begleiter vielen mit der ESI-Massenspektroskopie untersuchten empfindlichen Nickelkomplexen.

Ein weiteres Signal wurde bei $m/z = 616,2$ detektiert und kann dem Dihydroxokomplex $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-OH})_2]$ zugeordnet werden. Die Spezies bei $m/z = 680,1$ kann dem bromhaltigen Komplex $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Br})]$ zugeteilt werden.

Erfahrungsgemäß kann die Anwesenheit des Peaks bei $m/z = 680,1$ bzw. 679,1 als wichtiger Hinweis gesehen werden, um eine Aussage zu treffen, ob das Edukt während einer Reaktion vollständig oder überhaupt umgesetzt wurde.

Bei der Spezies mit $m/z = 758,9$ taucht der formal zugeordnete $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})_2](\text{O})$ oder $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})_2]\text{H}_2\text{O}$ Komplex auf. Beide Komplexe entstehen während der Messung.

Die Abbildung 77, Abbildung 78 und Abbildung 79 zeigen den Mustervergleich zwischen den jeweils isolierten Spezies mit $m/z = 615,3$; 679,0 und 758,9 und den theoretisch simulierten Spektren. Die simulierten Isotopomerenmuster stimmen mit den der isolierten Spezies überein und bestätigen die obengenannten Aussagen.

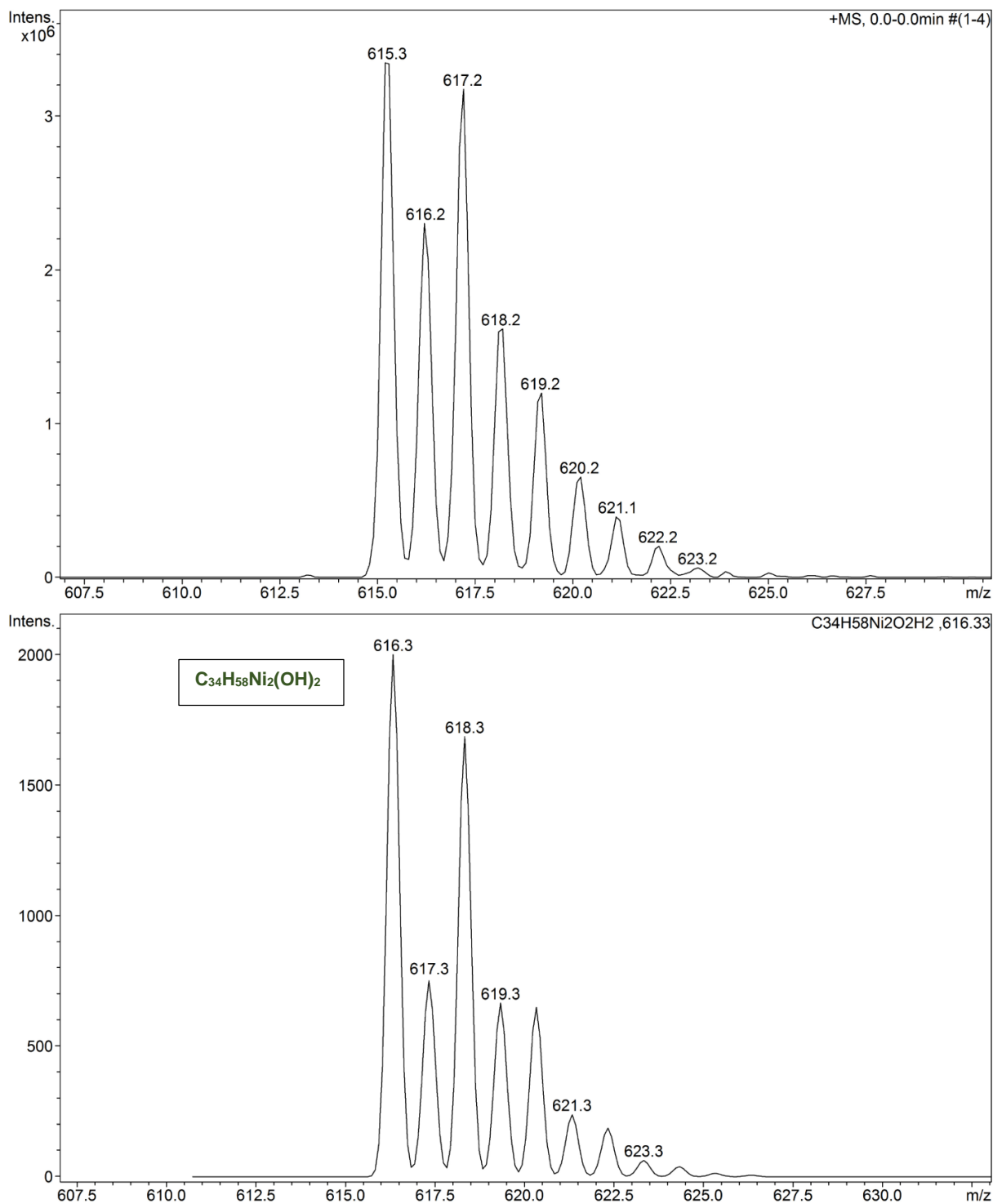


Abbildung 77: Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $C_{34}H_{58}Ni_2(OH)_2$ (unten) stimmt mit dem der isolierten Spezies (oben) überein.

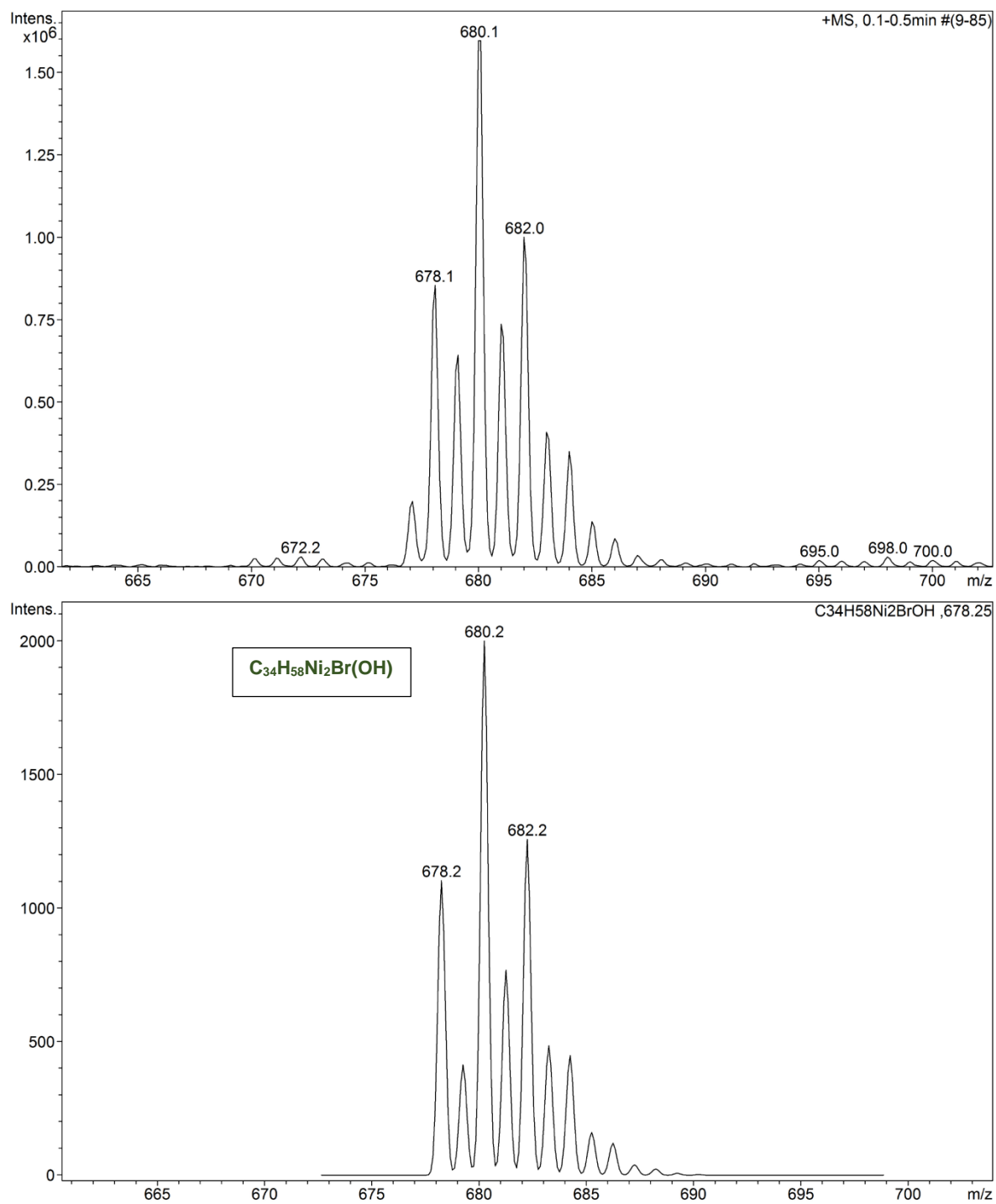


Abbildung 78: Das Isotopomerenmuster zur Formel $C_{34}H_{58}Ni_2Br(OH)$ der isolierten (oben) und der simulierten (unten) Spezies mit $m/z=680,1$ stimmen überein.

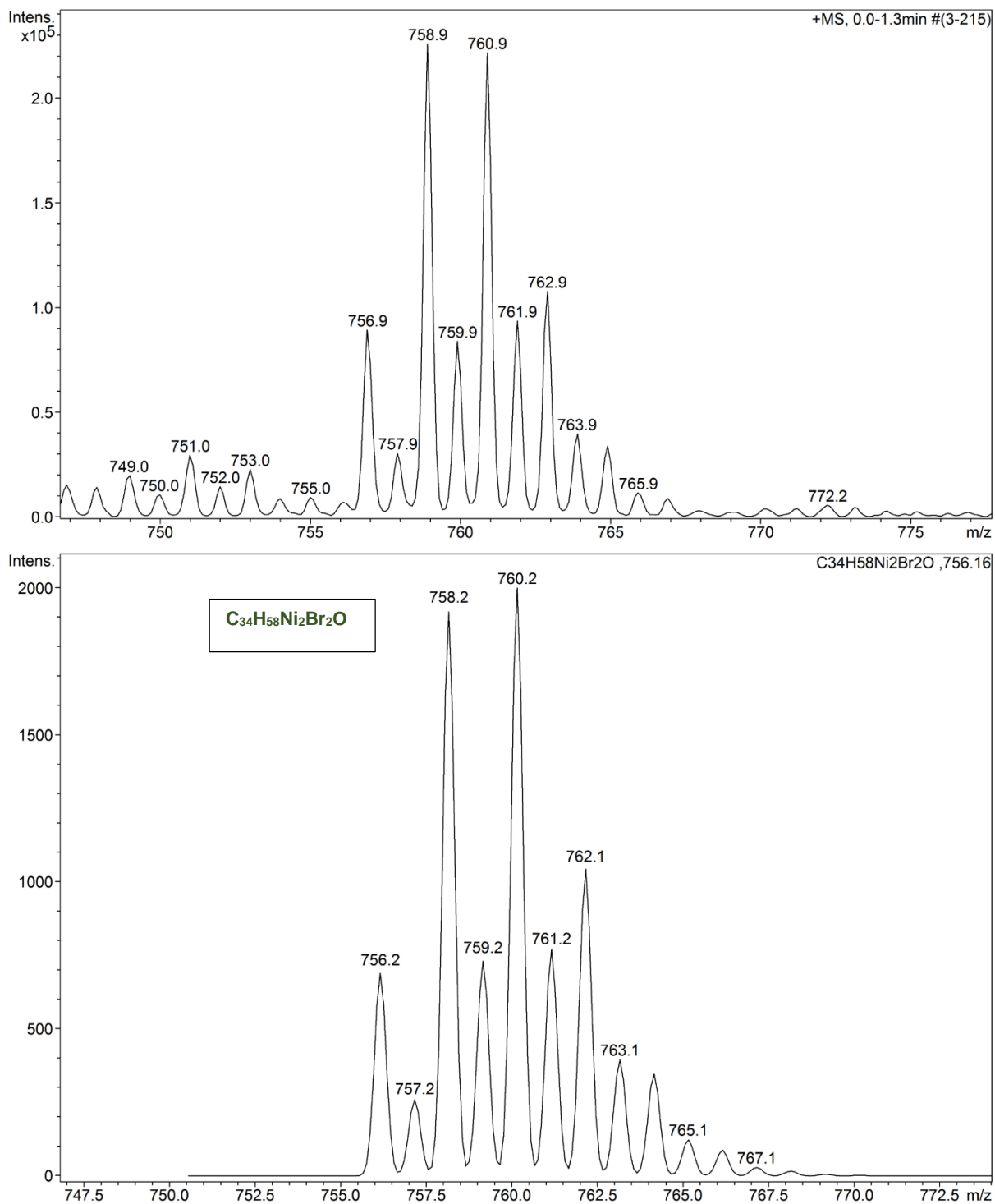


Abbildung 79: Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $C_{34}H_{58}Ni_2Br_2O$ (unten) stimmt mit dem der isolierten Spezies mit $m/z=758,9$ (oben) überein.

Im weiteren Messverlauf wurden folgende Spezies isoliert und fragmentiert (siehe Abbildung 80).

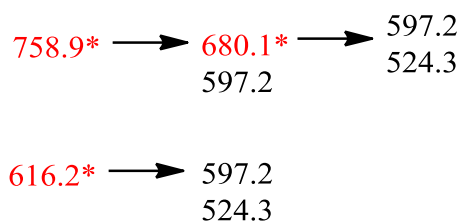


Abbildung 80: Die Fragmentierung der Spezies mit $m/z=759$ und $m/z=616$ aus dem ESI-Massenspektrum von 2.

Abbildung 81 zeigt die Fragmentierung von $m/z=758,9$. Dabei entstehen Fragmente mit $m/z=680$ und $m/z=597$. Das sich ergebende Signal der Spezies mit $m/z=680,1$ wird isoliert, anschließend fragmentiert und geht in Fragmente mit $m/z=597,2$ und $m/z=524,3$ über (siehe Abbildung 82).

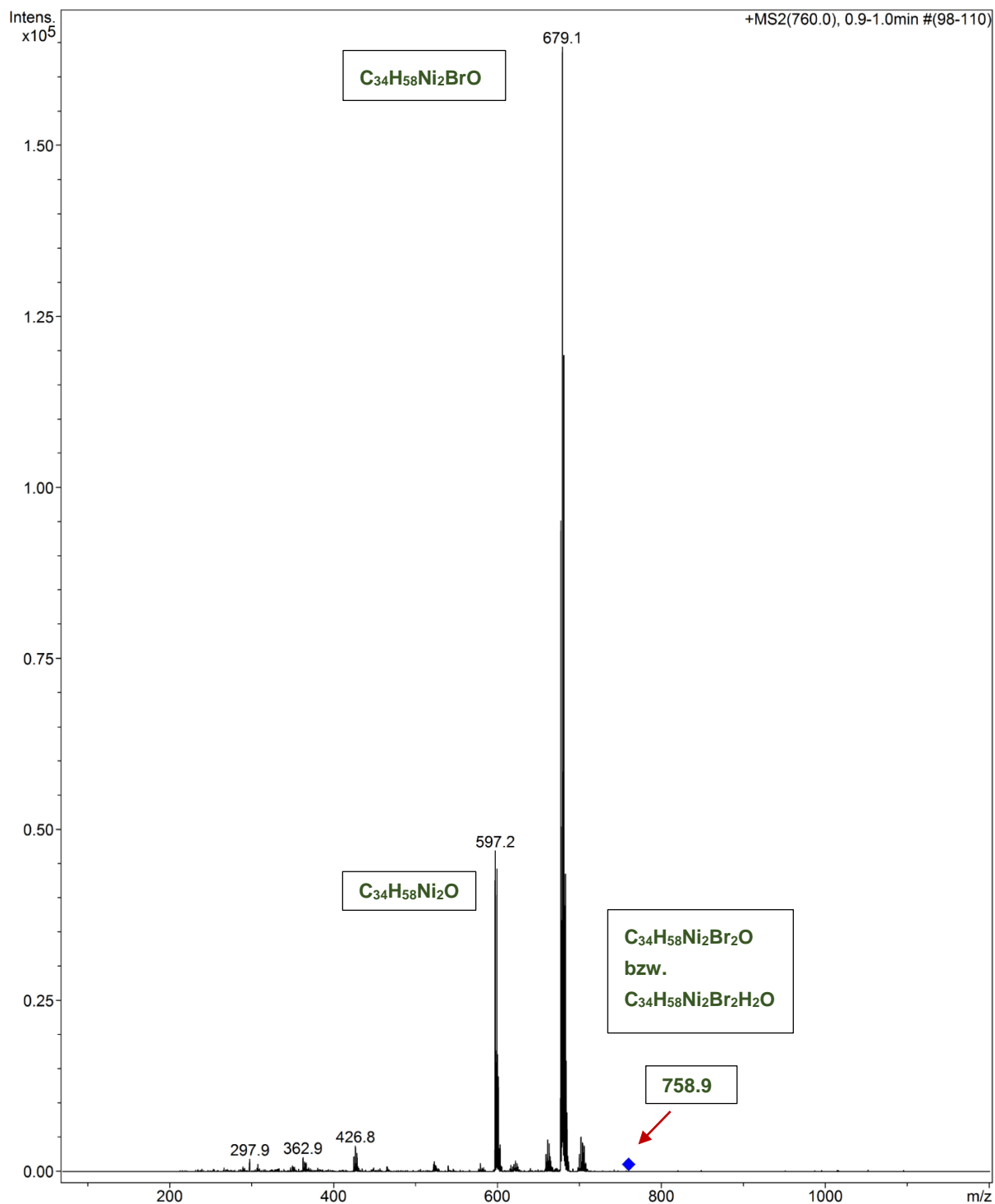


Abbildung 81: Die Fragmentierung der Spezies mit $m/z=758,9$ lieferte Bruchstücke mit $m/z=597,2$ ($C_{34}H_{58}Ni_2O$) und $m/z=679,1$ ($C_{34}H_{58}Ni_2BrO$). Eine blaue Raute markiert die Massenzahl einer Spezies, die in einer Ionenfalle isoliert und hernach fragmentiert wurde.

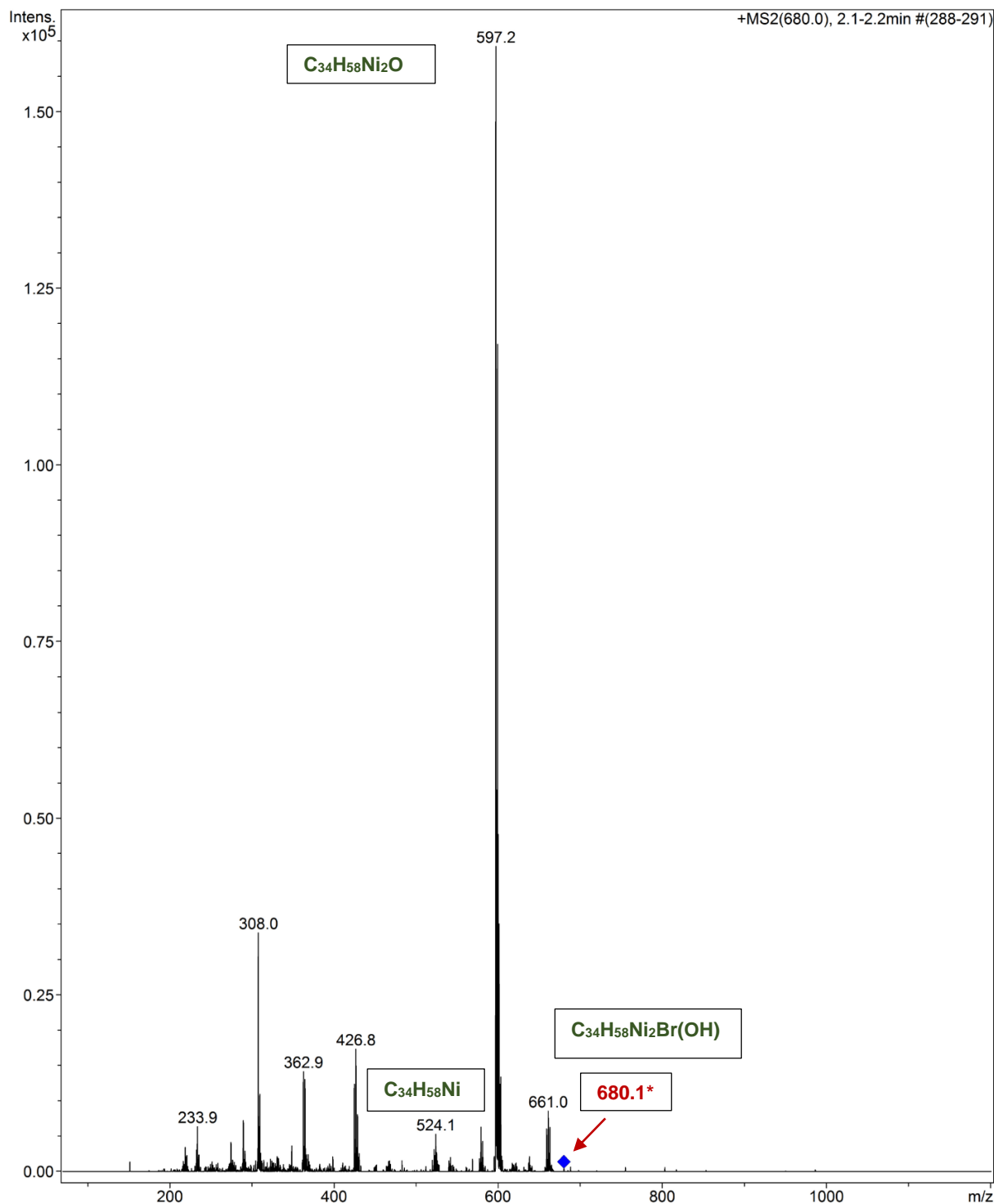


Abbildung 82: Die Fragmentierung der Spezies mit $m/z=680,1$ lieferte Bruchstücke mit $m/z=597,2$ ($C_{34}H_{58}Ni_2O$) und $m/z=523,1$ ($C_{34}H_{58}Ni$). Eine blaue Raute markiert die Massenzahl einer zu fragmentierenden Spezies.

Die Fragmentierung der Spezies mit $m/z=616,2$ liefert Bruchstücke $m/z=597,2$ und $524,3$ (siehe Abbildung 83).

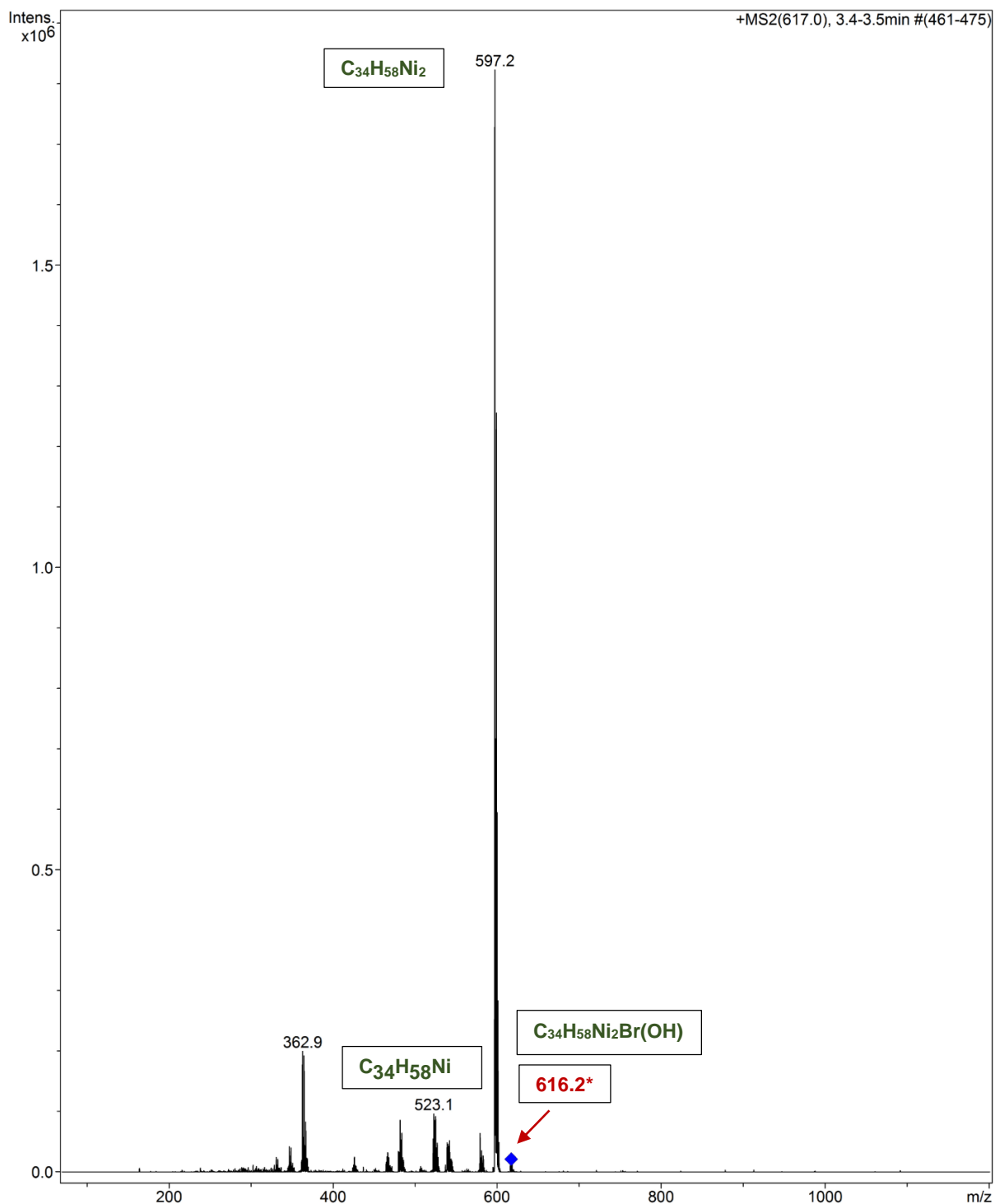


Abbildung 83: Die Fragmentierung der Spezies mit $m/z=616,2$ lieferte Bruchstücke mit $m/z=597,2$ (C₃₄H₅₈Ni₂O) und $m/z=523,1$ (C₃₄H₅₈Ni). Eine blaue Raute markiert die Massenzahl einer zu fragmentierenden Spezies.

In der Tabelle 35 sind abgespaltene Fragmente und mögliche Zuordnung zusammengestellt. Die Fragmentierungen aller obengenannten Spezies führen letztendlich zu $m/z=597,2$ [(Cp''Ni)₂(μ-O)] und Hexa(tert.-butyl)nickelocen 4 bei $m/z=524,3$

Tabelle 35: Fragmente im ESI-MS von 2 in THF.

fragmentierte Spezies	abgespaltene Fragmente	Intensität, %	Zuordnung	Formel	exakte Masse
758,9* →	679,1	100	$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-O})]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{BrO}$	677,24
	597,2	27,0	$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-O})]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{O}$	598,32
616,2* →	597,2	100	$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-O})]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{O}$	598,32
	524,3	5,6	$[\text{Cp}_2^{\text{***}}\text{Ni}]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}$	524,39
680,1* →	597,2	100	$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-O})]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{O}$	598,32
	524,3	2,1	$[\text{Cp}_2^{\text{***}}\text{Ni}]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}$	524,39

Das Fragment zur Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{O}$ mit $m/z=597$ entsteht aus dem $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2(\text{OH})_2$ mit $m/z=616,2$ durch die Abspaltung von H_2O und "H". Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{O}$ stimmt mit dem der isolierten Spezies mit $m/z=597,2$ überein (siehe Abbildung 84).

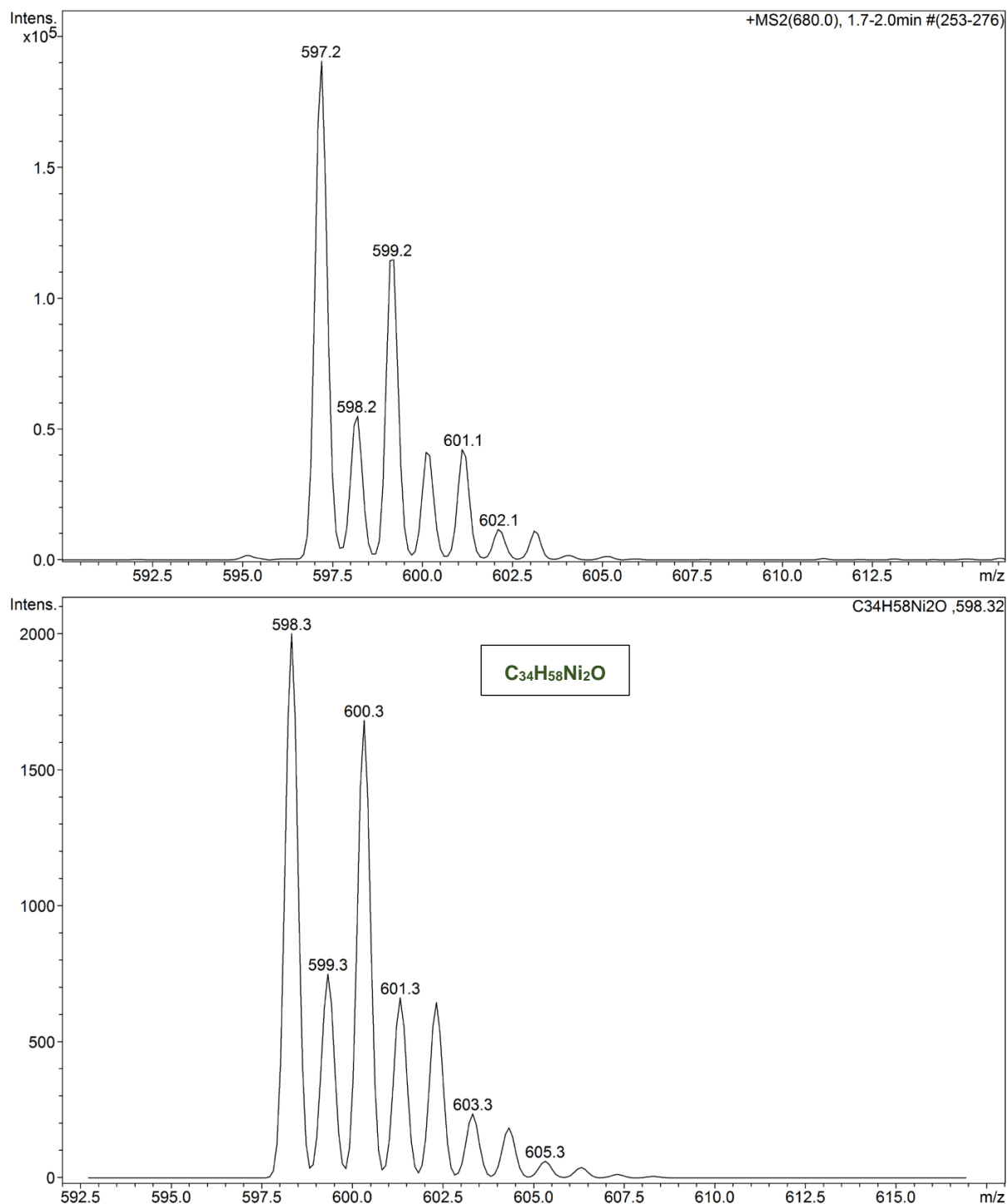
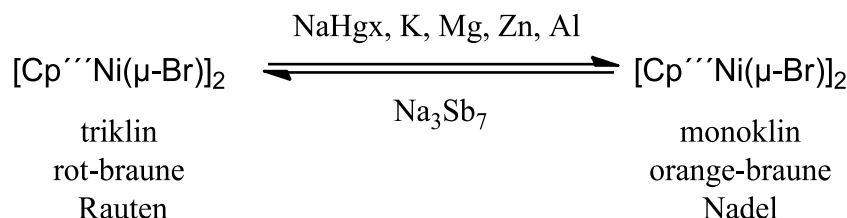


Abbildung 84: Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $C_{34}H_{58}Ni_2O$ (unten) stimmt mit dem der isolierten Spezies mit $m/z=597,2$ (oben) überein.

Fazit: Die Elementaranalyse, NMR- und ESI-MS-Untersuchungen haben die Entstehung des gewünschten Produktes nicht bestätigt. Vielmehr zeigen sie das Vorliegen eines $[(Cp''Ni(\mu-Br))_2]$ -Komplexes. Jedoch hat die erhaltene Substanz 2 eine orangebraune Farbe und kristallisiert sehr gut schon bei 3° C in Form von nadelförmigen Kristallen aus, im Gegen-

satz zu den rot-braunen Rauten des Eduktes. Deshalb wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt.

Die RSA-Untersuchung zeigte nach der Einwirkung von Natriumamalgam, Magnesium, Zink oder Aluminium eine zuvor unbekannte Modifikation des Eduktes $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ im monoklinen Kristallsystem.



Versetzt man monoklines $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ mit Na_3Sb_7 im Verhältnis 1:1 und lässt diese Reaktionsmischung eine Woche reagieren, so erhält man nach anschließendem Auskristallisieren rot-braune Kristalle. Durch die RSA-Untersuchung wurde die Rückkehr ins trikline Kristallsystem bestätigt.

Wie es später im Kapitel 3.3.3 gezeigt wird, reicht ein Äquivalent von Na_3Sb_7 nicht aus, um das Edukt vollständig zu reduzieren. Da sich der $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ Komplex gegenüber dem Reduktionsprodukt besser auskristallisieren lässt und mäßig luft- und hydrolyseempfindlich ist, treten die Kristalle des $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ Komplexes beim Auskristallisieren zuerst auf.

3.4.1.3 Kristallstrukturanalyse

Nach der Einwirkung von Natriumamalgam, Magnesium, Zink und Aluminium auf $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ 2 aus der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisierten bei 3° C orange-braune nadelförmigen Kristalle des $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ –Komplexes 2 in der monoklinen Raumgruppe C2/c.

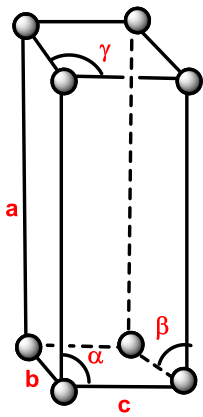
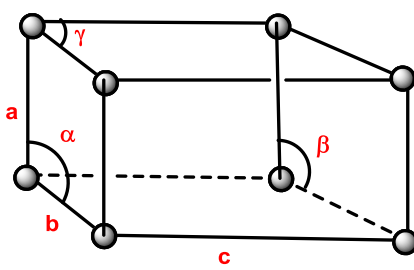
					
das primitive monokline Kristallgitter			das primitive trikline Kristallgitter		
Gitterabstände, Å	Gitterwinkel, °	Punktgruppen	Gitterabstände, Å	Gitterwinkel, °	Punktgruppen
$a \neq b \neq c$,	$\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$	C_2 , C_s , C_{2h} , [3]	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $\neq 90^\circ$	C_1 , C_i , [3]
$[(Cp''Ni(\mu-Br))_2]$-Komplex 2					
a=22,4853(6) b=10,3681(3) c=15,3219(4)	$\alpha=90$ $\beta=99.650(2)$ $\gamma=90$	C_2/c , monoklin, die- se Arbeit	a=10,4462(9) b=12,4572(9) c=14,0885(11)	$\alpha=87,823(9)$ $\beta=89,489(10)$ $\gamma=87,799(9)$	$P\bar{1}$, triklin, [33]

Abbildung 85: Der Vergleich zwischen der monoklinen (links) und der triklinen (rechts) Elementarzelle des $[(Cp''Ni(\mu-Br))_2]$ -Komplexes 2.

Abbildung 85 zeigt der Vergleich der primitiven monoklinen (oben, links) sowie triklinen Elementarzelle (oben, rechts) und experimentelle Befunde für den Komplex $[(Cp''Ni(\mu-Br))_2]$ (unten).

Das monokline Kristallsystem (siehe Abbildung 85, links) umfasst alle Punktgruppen, die in genau einer Richtung eine zweizählige Dreh- oder Drehinversionsachse besitzen. Dies ist die einzige durch eine besondere Symmetrie ausgezeichnete Richtung in diesem Kristallsystem. Das trikline Kristallsystem (siehe Abbildung 85, rechts) umfasst alle Punktgruppen, die keine Drehachse besitzen. Dieser Begriff bezieht sich darauf, dass im triklinen Gittersystem alle drei Achsen gegeneinander geneigt sein können [3], [118], [119], [120].

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt wie erwartet eine dimere Nickelverbindung mit zwei verbrückenden Bromoliganden (siehe Abbildung 86).

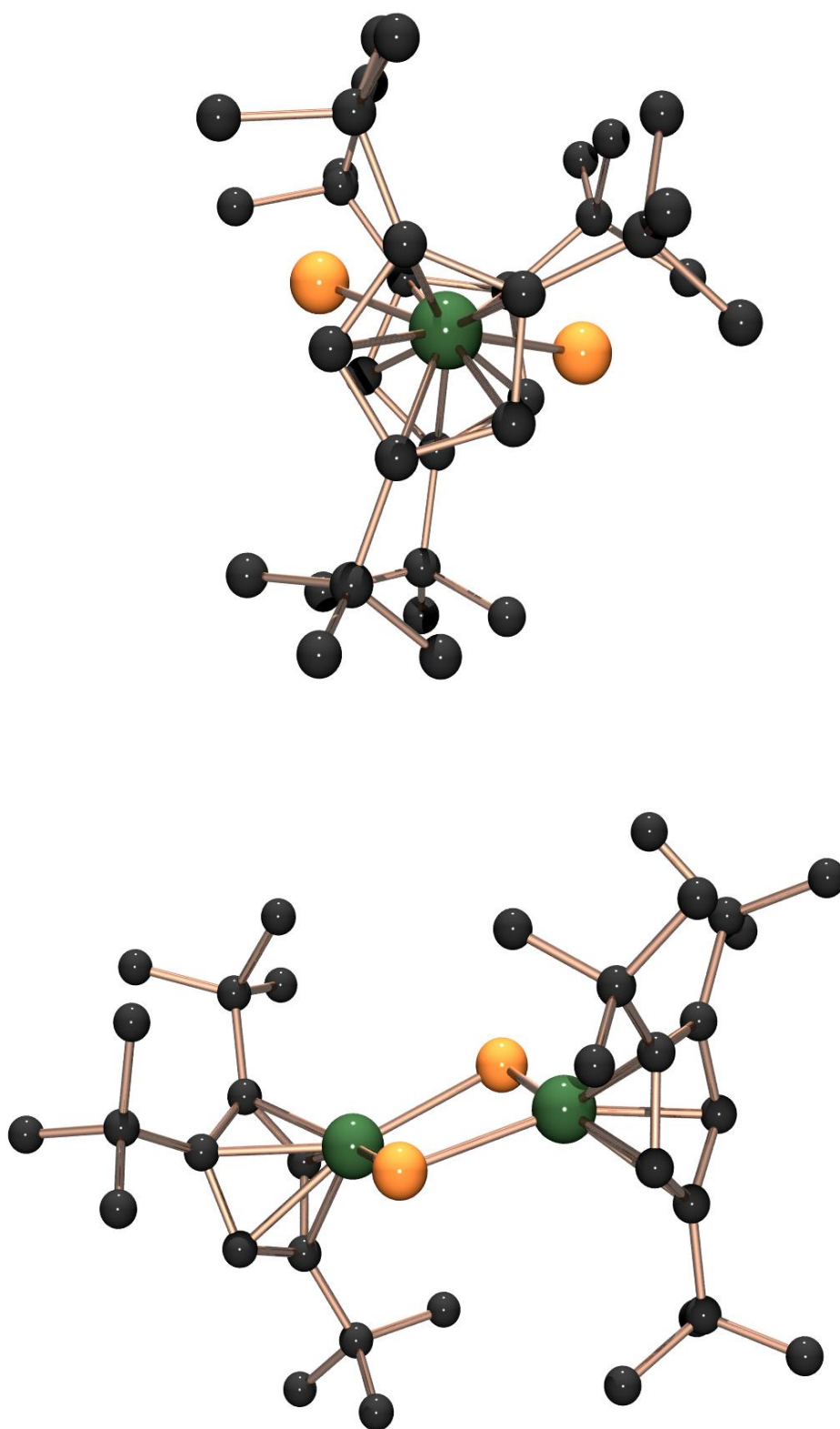


Abbildung 86: Die Kristallstruktur von monoklinen $[(Cp'''Ni(\mu-Br))_2]_2$.

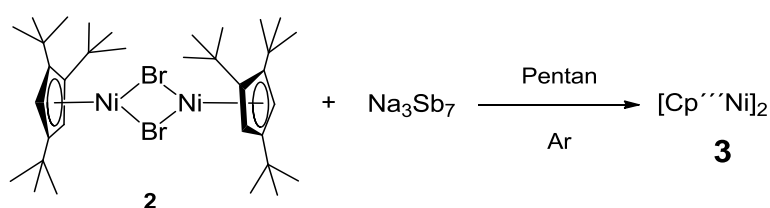
Tabelle 36 vergleicht ausgewählte Abstände und Winkel der beiden Modifikationen des $[(\text{Cp}^{\text{t}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2**.

Tabelle 36: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[(\text{Cp}^{\text{t}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2** vs. Lit. [33].

Abstände, Å monoklin		triklin, Lit. [33]	Winkel, ° monoklin		Triklin, Lit. [33]
Ni1-Cp _{cent} (C1-C5)	1,788	1,787	Cp _{cent1} Ni1Ni2	170,24°	178,79°
Ni1⋯Ni2	3,448	3,445	Ni1Br1Ni2	90,045	89,91(3)
Cp _{cent1} -Cp _{cent2}	6,972	7,018	Br1Ni1Br2	89,367(16)	89,47(3)
Ni1Br1	2,4165(5)	2,4075(9)	Cp _{cent1} Ni1Br1	134,27	
Ni2Br1	2,4575(5)	2,4428(9)	Cp _{cent1} NiBr2	136,10	
Br1Br2	3,428	3,423	Br1Ct3(Ni1Br1Ni2Br2)Br2	174,17	

Der Abstand zwischen dem Zentroid des Cyclopentadienids und dem Nickel ist mit 1,788 Å im typischen Bereich einer solchen Bindung in paramagnetischen Komplexe. Der Ni...Ni-Abstand beträgt 3,448 Å und entspricht dem von *F. Zimmer* [33] erhaltenen analogen Komplex. Auch die Ni2Br1- bzw. Ni2Br1-Abstände sind fast identisch. Jedoch ist das monokline Molekül etwas gewinkelt, sein Cp_{cent1}Ni1Ni2-Winkel beträgt 170,24° statt 178,79° in dem von *F. Zimmer* gefundenen fast linearen Molekül.

3.4.2 Synthese von 1,1', 2,2', 4,4'-Hexa(tert.-butyl)dinickelocen



Die Umsetzung von $[(\text{Cp}^{\text{t}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2** mit einem Überschuss an Na_3Sb_7 (**1:4,24**) unter Argon lieferte bei Raumtemperatur das 1,1', 2,2', 4,4'-hexa(tert.-butyl)dinickelocen **3**.

Wie am Beispiel von 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienyl (siehe Kapitel 3.1.1) gezeigt wurde, lieferte diese Reaktion ein sehr komplexes Produktgemisch, wobei das gewünschte, hochreaktive Dinickelocen **3** in diesem Gemisch nur in einem kleinen Anteil vorlag.

Aufgrund der extremen Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit des Dinickelocens **3**, konnte die Substanz erst nach mehreren Kristallisationsversuchen aus Pentan in Form von grünen Kristallen in braunem Öl isoliert werden.

Weitere Kristallisationsversuche zur Verbesserung der Produktkonsistenz scheiterten. So war es nicht möglich, magnetische Messungen durchzuführen. Die Ergebnisse der Elementaranalyse konnten aus dem Grund auch nicht verbessert werden. Auch *F. Zimmer* [2] weist auf Schwierigkeiten der Probenzubereitung für die analytische Untersuchung wegen der oben genannten Eigenschaften wie Löslichkeit, Konsistenz und Empfindlichkeit hin.

Dinickelocen 3 ist sehr gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Das Produkt 3 zeigt seine enorme Reaktivität mit Lösungsmitteln wie THF oder Acetonitril. Hinweise dazu ergeben sich unter anderen aus den ESI-MS-Untersuchungen, die in THF und Acetonitril aufgenommen wurden (siehe 3.4.2.4 und 3.4.2.5). Die Reaktivität des Dinickelocens 3 gegenüber Pentan wird noch erforscht. Anhand der NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde gezeigt, dass der Komplex $[(Cp^{\text{***}}Ni)_2 3]$ nicht wie früher angenommen diamagnetisch, sondern paramagnetisch ist.

3.4.2.1 ^1H -NMR-Spektrum

Die grünen Kristalle in braunem Öl wurden NMR-spektroskopisch untersucht.

Das Protonenspektrum von **3** zeigt den paramagnetischen Charakter des $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}]_2$ -Komplexes.

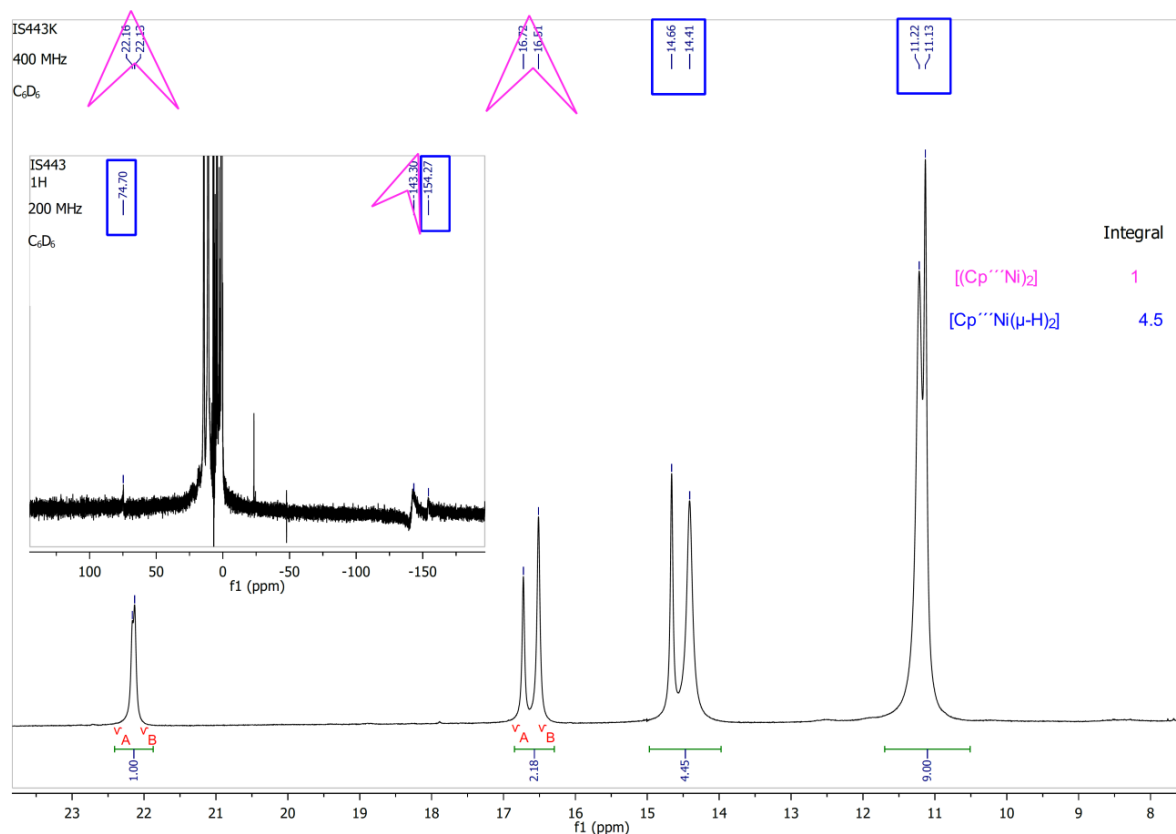
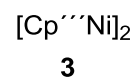


Abbildung 87: Die ^1H -NMR-Untersuchung von **3** in C_6D_6 .

So erscheint das Signal der Ringprotonen des Cyclopentadienyl-Liganden bei -141,8 ppm, die Signale der tert.-Butylgruppen sind stark verbreitert und liegen im Bereich von 22,1 ppm und 16,5 ppm (siehe Abbildung 87). Tabelle 37 zeigt die ^1H -NMR Verschiebung und Zuordnung der Signale des $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}]_2$ -Komplexes **3**.

Tabelle 37: Signalzuordnung im NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}]_2$ **3**.

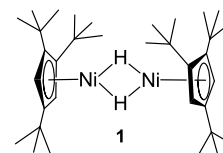
Verschiebung, ppm	Halbwertsbreite, Hz	Zuordnung
22,13 / 22,16	21 / 18	br, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
16,5 / 16,7	28 / 23	br, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
-141,8	566	s, 2H, $\text{Cp}^{\text{***}}$ -Ring-H



Die Signale bei 14,7 / 14,4 ppm und 11,1 / 11,2 ppm, sowie bei -74,7 ppm und -153,4 ppm werden dem $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ -Komplex **1** zugeordnet. Die Resonanzen bei 14,7 ppm und 11,2 ppm von den tert.-Butylgruppen des koordinierten $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Liganden wurden schon durch *F. Zimmer* zugeordnet [33]. Durch den Vergleich sehr vieler ^1H -NMR-Spektren aus mehreren Reduktionsansätzen in verschiedenen Stadien der Reaktion war es möglich, ein Signal bei 74,7 ppm den verbrückenden Hydrido-Liganden und ein Signal bei -153,4 ppm den Ringprotonen des $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Liganden des Hydrids **1** zuzuordnen (siehe Kapitel 3.3.3).

Tabelle 38: Signalzuordnung im NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1**.

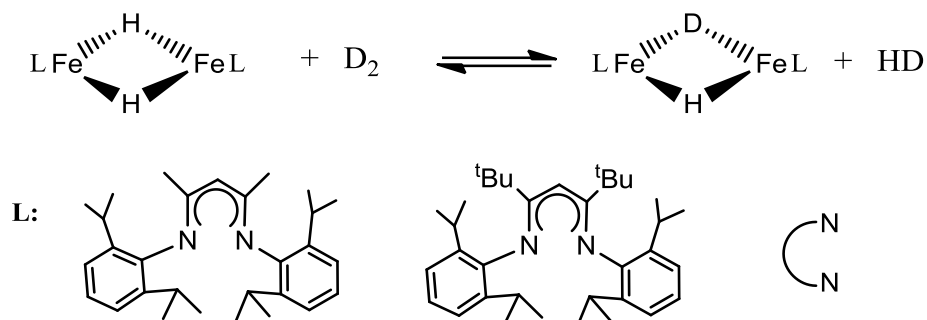
Verschiebung, ppm	Halbwertsbreite, Hz	Zuordnung
74,7	138	s, 1H, Hydridobrücken
14,7 / 14,4	20 / 20	br, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
11,13 / 11,22	59 / 38	br, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
-153,4	278	s, 2H, $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Ring-H



Die Signale der sperrigen tert.-Butylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ **3** und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1** sind gespalten (siehe Abbildung 87).

Wie kann man diese Signalverdopplung erklären?

P. Holland [121] hat verdreifachte Alkylsignale der high-spin $\text{Fe}(\text{II})$ -Hydrid-Komplexe $[(\text{nacnac})\text{Fe}(\mu\text{-H})]_2$ beobachtet (siehe Schema 16), als er diese mit D_2 behandelte, und die Austauschreaktionen mit H_2/D_2 in den Brückenposition festgestellt. Obwohl das Signal Hydrid/Deuterid im NMR-Spektrum nicht beobachtet wurde, beeinflusst die Isotopenwahl die chemische Verschiebung der fernen Protonen in den Dimeren wegen dem paramagnetischen Isotopeneffekt. Die chemische Verschiebung von fernen Protonen kann dabei bis zu 5,7 ppm betragen. Die Austauschgeschwindigkeit hängt von der Ligandengröße ab.



Schema 16: High-spin Fe(II)-Komplexe vom P. Holland [121].

Falls die von uns beobachtete Signalverdopplung auf die partielle Deuterierung zurückführen sein sollte, käme nur Deuterobenzol als Quelle für Deuterium-Atome der Deuterid-Liganden in Frage. Zusätzliche Experimente, bei denen das Gemisch aus Dihydrid und Dinickelocen in Deuterobenzol sofort bzw. nach 2 d, 4 d und 10 d NMR-spektroskopisch untersucht wurden, zeigten keinen H/D-Austausch.

Eine andere Erklärung für die beobachtete Signalverdopplung geht von der Existenz zweier Rotamere aus, die sich im Gleichgewicht befinden. Bei langsamer Umwandlung werden in der Kernresonanz getrennte Signale beobachtet [85]. Die Hypothese erklärt aber nicht, warum in einer Probe nur ein Signalsatz und in anderen Proben der gleichen Substanz zwei Signalsätze mit sehr unterschiedlichen Integralverhältnissen auftreten.

3.4.2.2 IR-Untersuchung von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}]_2$ **3** versus $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2**.

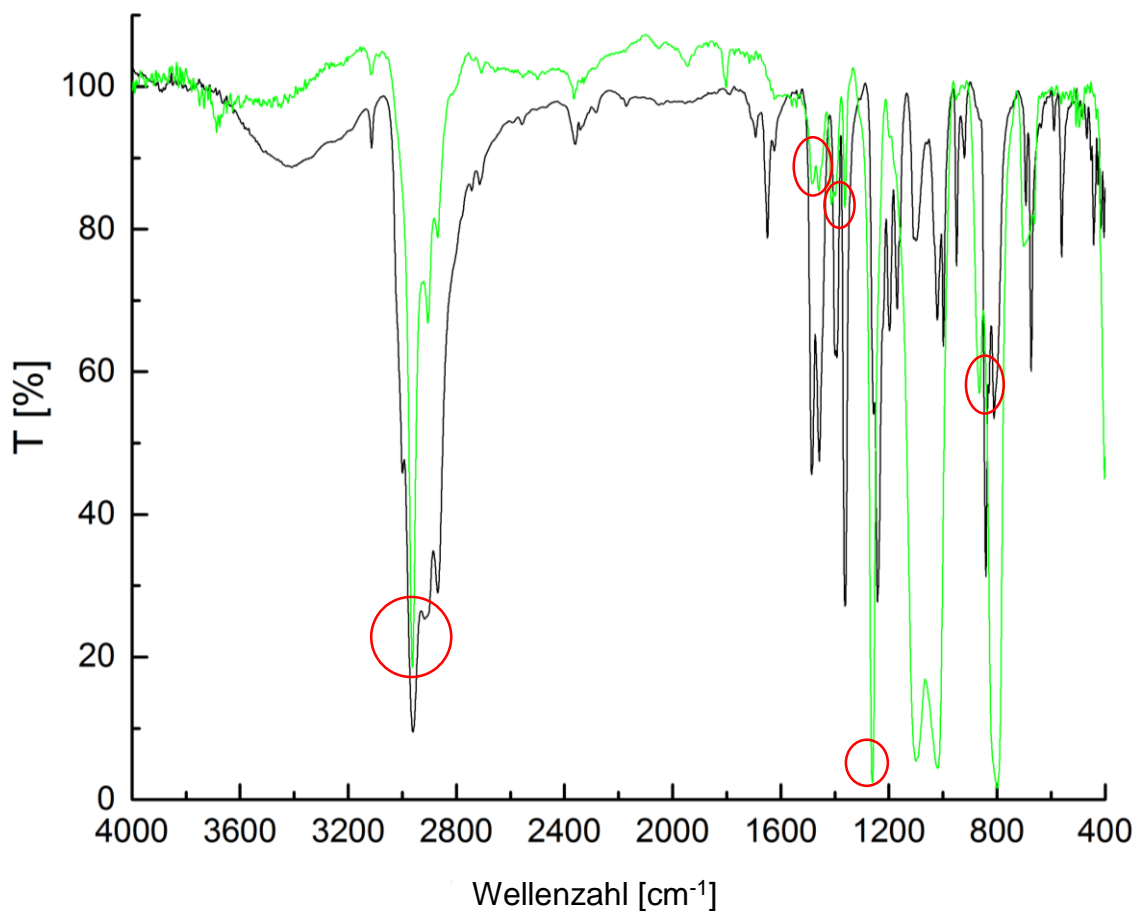


Abbildung 88 IR-Vergleichsspektrum von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}]_2$ **3** (grün) gegen $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2** (schwarz).

Abbildung 88 zeigt die IR-Spektren von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}]_2$ **3** (grün) und $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2** (schwarz) zum Vergleich.

Da es technisch bedingt nicht möglich ist, mit dem JASCO-Spektrometer die An- bzw. Abwesenheit der Ni-(μ-Br)-Bande zu detektieren, liefert das IR-Spektrum von **3** keinen direkten Beweis für die Entstehung des Dinickelocens **3**. Abbildung 88 zeigt das Vergleichsspektrum von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}]_2$ **3** (grün gezeichnet) gegen $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2** (schwarz gezeichnet). Es wurde eine leichte Verschiebung der analogen Banden in **3** beobachtet (siehe Tabelle 39).

Tabelle 39: Vergleich der IR-Daten der Komplexe **3** und **2**.

Wellenzahl von [Cp ^{'''} Ni] ₂ 3 $\bar{\nu}$, cm ⁻¹	Wellenzahl von [(Cp ^{'''} Ni(μ-Br)) ₂ 2 $\bar{\nu}$, cm ⁻¹	IR-Banden-zuordnung
2962,13 (ss); 2905,24 (s); 2867,63 (s)	2961.16 (ss); 2911.99 (s); 2869.56 (s)	C-H Valenzschwingungen der tert.-Butylgruppe am Cp-Ring
1482,99 (m); 1456,96 (m)	1484.92 (m); 1457.92 (m)	C=C Valenzschwingungen des Cp-Ringes
1400,07 (m) 1361,5 (m)	1398.14 (m); 1362.46 (s)	Charakteristische Doppelbande der tert.-Butylgruppe am Cp-Ring
1259,29 (s)	1241.93 (s)	vermutlich C-C Valenzschwingungen der tert.-Butylgruppe am Cp-Ring
863,953 (m); 799,35 (s);	840.812 (s) 810,92 (m)	C-H Deformationsschwingungen (out of plane) von zwei isolierten Protonen (1,2,4-Trisubstitution des Cp-Ringes)

3.4.2.3 ESI-MS-Untersuchung

Da das Pentan absolut ungeeignet für die Aufnahme von Massenspektren ist, wurde die ESI-MS-Untersuchung in THF und Acetonitril durchgeführt.

3.4.2.4 ESI-MS-Untersuchung in THF

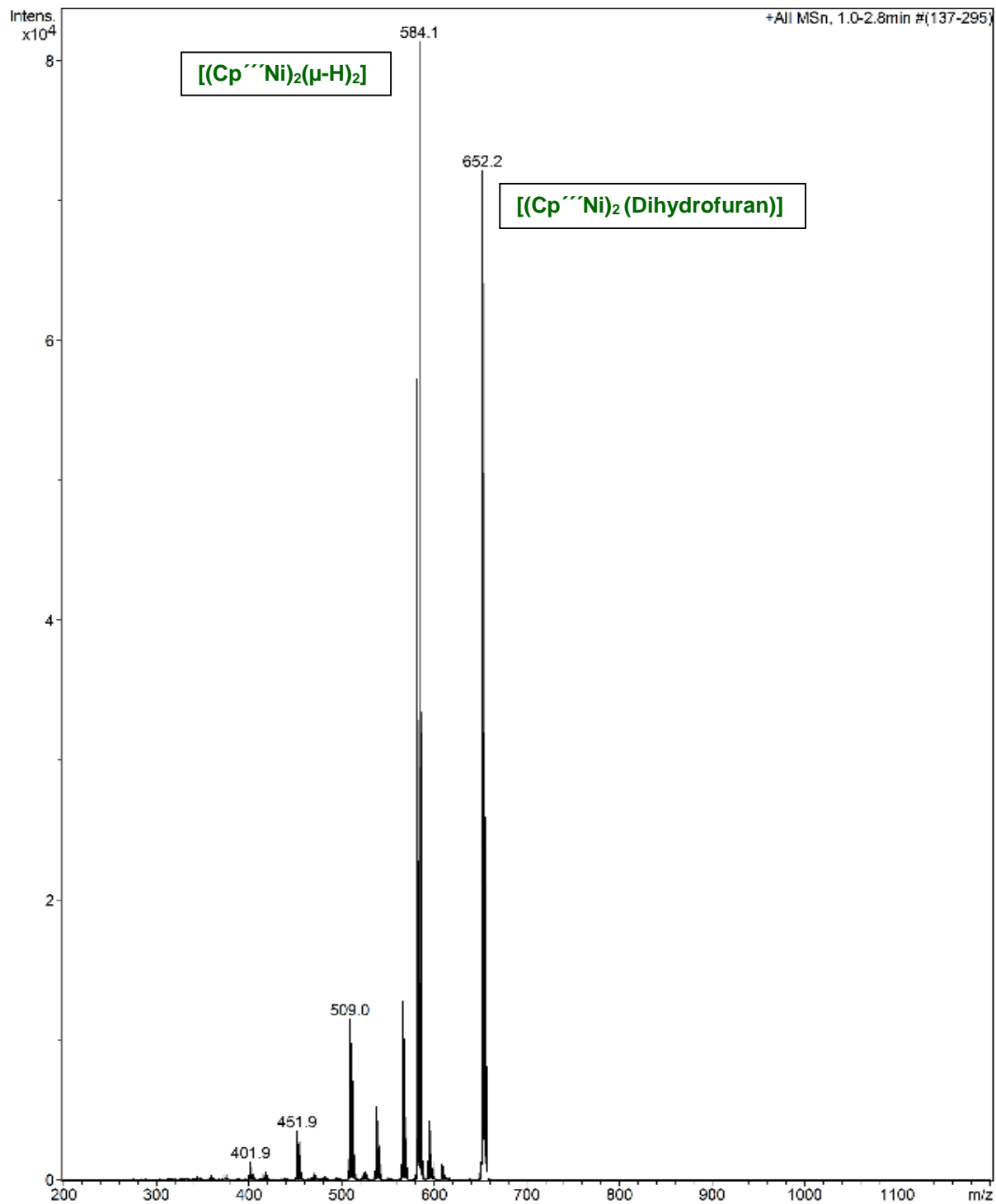


Abbildung 89: ESI-MS-Untersuchung von 3 in THF. Ausschnitt innerhalb von 1 min bis 2,8 min.

Bei der ESI-MS-Untersuchung von 3 in THF wurden folgende Spezies detektiert (siehe Abbildung 89).

Tabelle 40: ESI-MS-Signale des Dinickelocens 3 in THF.

m/z	Intensität, %	Zuordnung	Formel	exakte Masse
584.1	100,0	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$	$\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{Ni}_2$	584,34
652.2	85,0	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\text{Dihydrofuran})]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	652,37

Bei $m/z = 584,1$ wurde Bis[(μ -hydrido)(η^5 -tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel] detektiert.

Das reaktive gesuchte Produkt 3 wurde in Form von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\text{Dihydrofuran})]$ detektiert. Ionen mit $m/z = 652,2$ wurden isoliert (Abbildung 90) und anschließend fragmentiert (Abbildung 91). Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ stimmt mit dem der isolierten Spezies mit $m/z = 652,2$ überein.

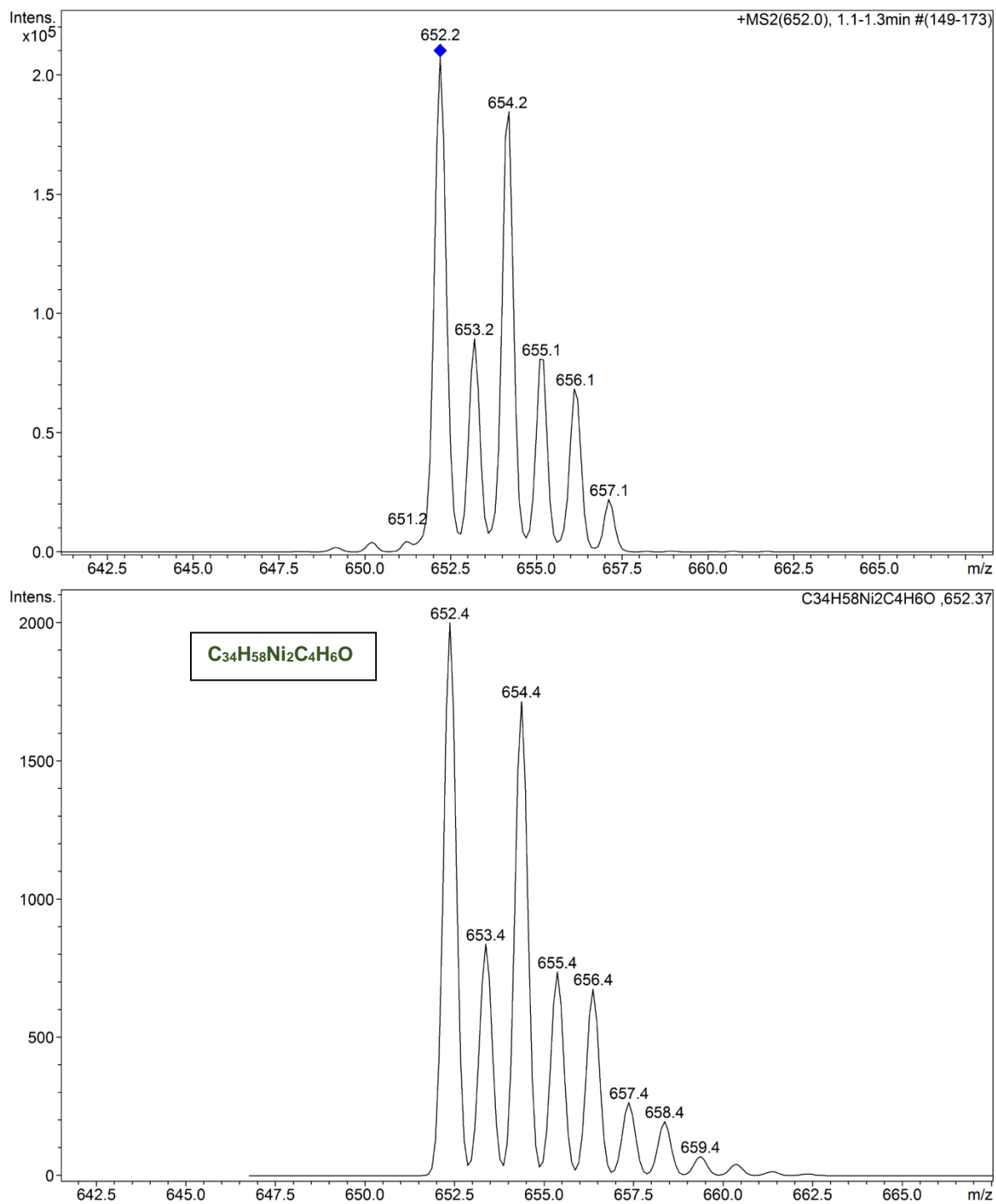


Abbildung 90: Das Isotopomerenmuster zur Formel $C_{34}H_{58}Ni_2C_4H_6O$ der isolierten mit $m/z=652,2$ (oben, markiert mit der blauen Raute) und der simulierten Spezies (unten) stimmen überein.

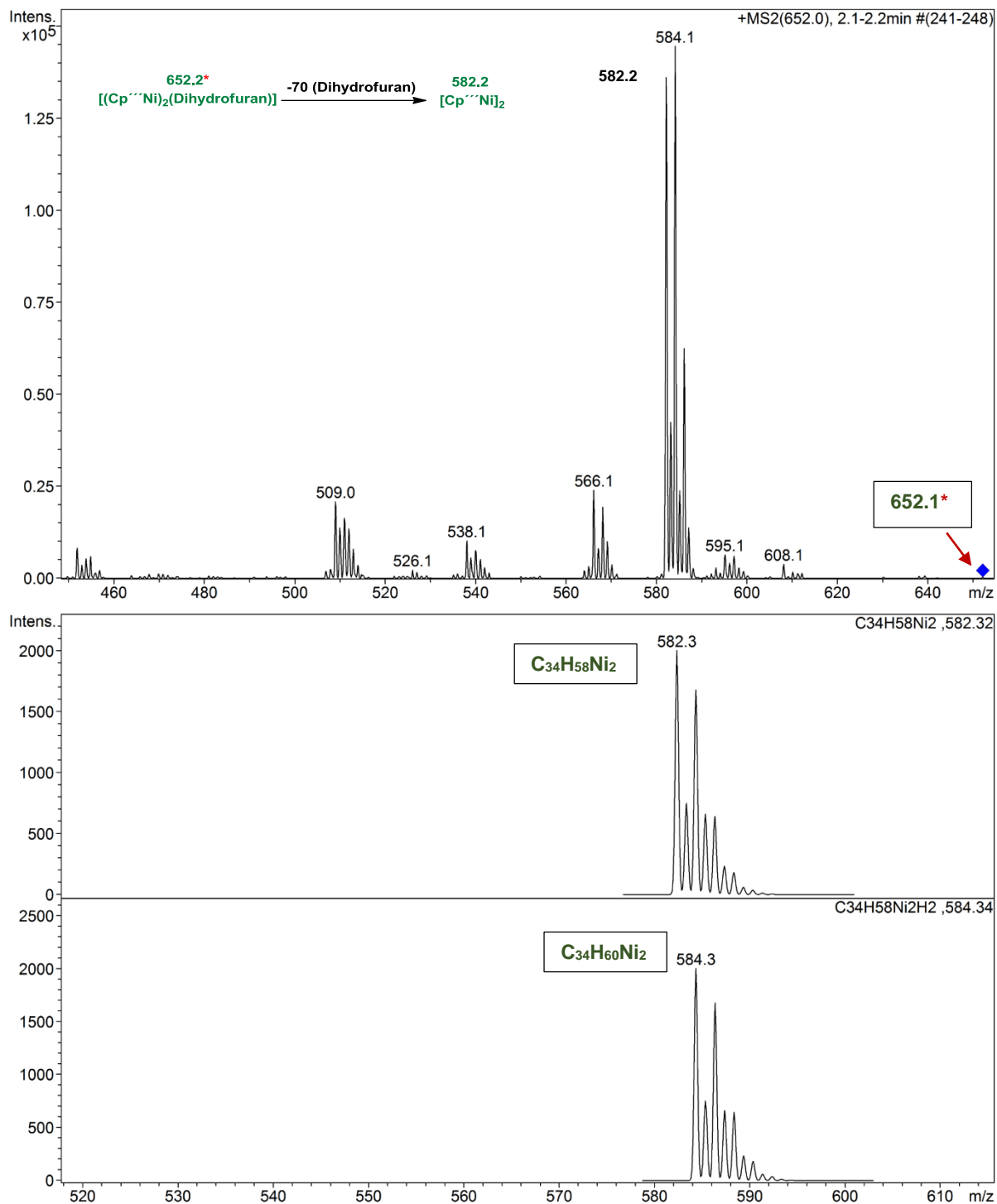


Abbildung 91: Die Isotopomerenmuster zu Formeln $C_{34}H_{60}Ni_2$ und $C_{34}H_{58}Ni_2$ der isolierten mit $m/z=652,2$ (oben, markiert mit der blauen Raute) und der simulierten (unten) Spezies stimmen gut überein

Abbildung 91 und Tabelle 41 zeigen die Fragmentierung der Spezies bei $m/z=652,2$.

Tabelle 41: Fragmentierung der Spezies mit $m/z=652,2$.

fragmentierte Spezies	abgespaltene Fragmente	Intensität, %	Zuordnung	Formel	exakte Masse
	→ 582.2	94,0	$[(Cp^{'''}Ni)]_2$	$C_{34}H_{58}Ni_2$	582.32
652.2*	→ 584.1	100,0	$[(Cp^{'''}Ni)(\mu-H)]_2$	$C_{34}H_{60}Ni_2$	584.34
	→ 566.1	16,6	$[(Cp^{'''}Ni)]_2$ -1 x „CH ₃ “	$C_{33}H_{55}Ni_2$	567.3
	→ 509.0	13,5	$[(Cp^{'''}Ni)]_2$ -2 x „CH ₃ “ -1 x „C ₃ H ₇ “	$C_{29}H_{45}Ni_2$	509.22

Die Fragmentierung von $m/z=652,2$ zeigt, dass das Molekül $[(Cp^{'''}Ni)_2(\text{Dihydrofuran})]$ in $[(Cp^{'''}Ni)(\mu-H)]_2$ 1 und $[(Cp^{'''}Ni)]_2$ 3 übergeht und danach abwechselnd Methyl- und Isopropylgruppen verliert. Die Anwesenheit des Dihydrids 1 kann auch mit der Reaktion des Dinickelocens 3 mit THF während der Messung erklärt werden. Die simulierten Isotopomerenmuster zu Formeln $C_{34}H_{60}Ni_2$ und $C_{34}H_{58}Ni_2$ stimmen mit den bei der Fragmentierung von $m/z=652,2$ entstandenen Spezies überein.

Das Dinickelocen-Molekülion $[(Cp^{'''}Ni)]_2^+$, dem das Signal bei $m/z=582,2$ zugeordnet wurde, wurde isoliert (siehe Abbildung 92) und anschließend fragmentiert (siehe Abbildung 93).

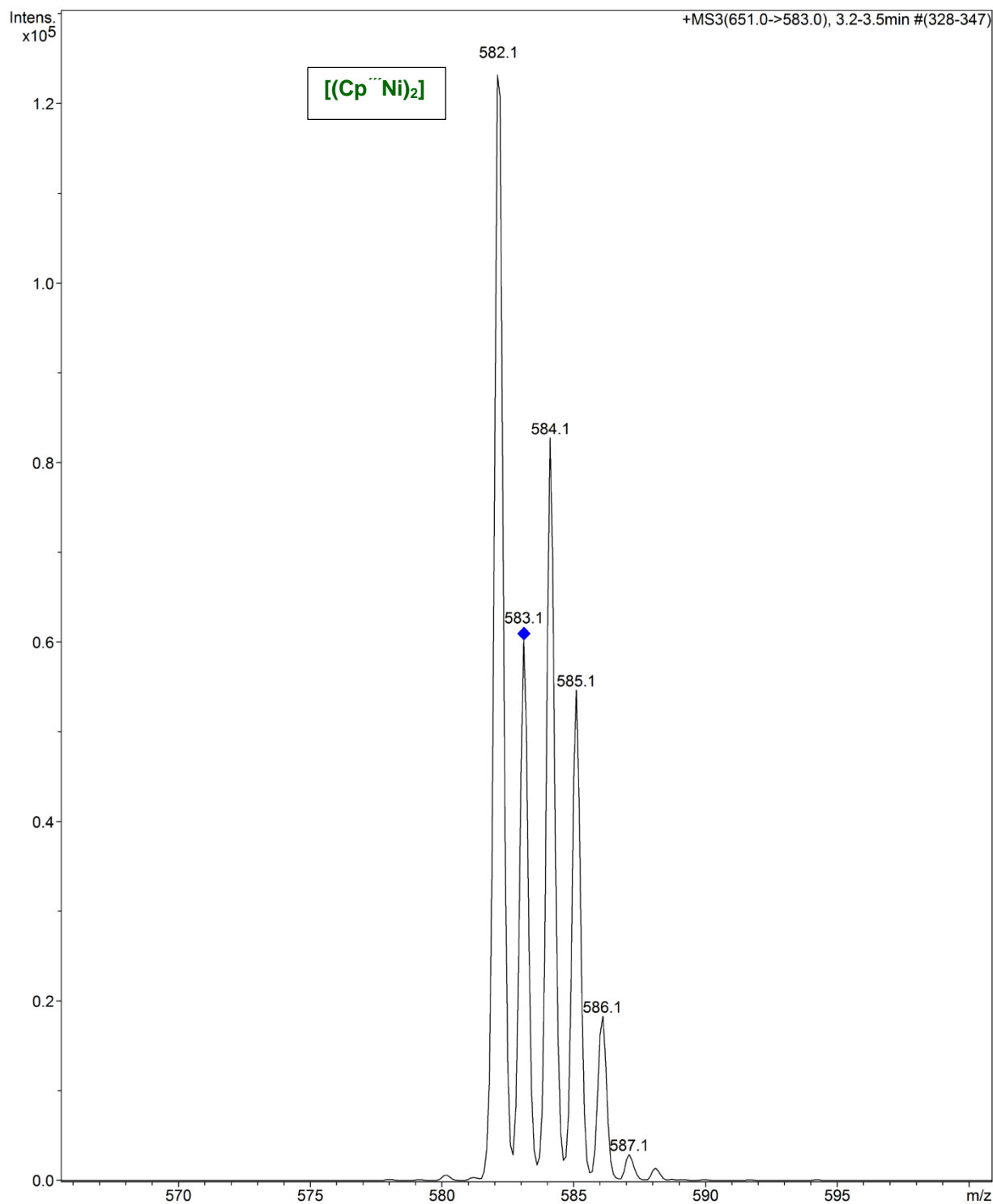


Abbildung 92: ESI-MS-Untersuchung von 3 in THF. Die Isolierung der Spezies mit $m/z=582,1$.

Der oben genannte abwechselnde Verlust von Methyl- und Isopropylgruppen wurde auch bei der Fragmentierung von $m/z=582,2$ beobachtet (siehe Abbildung 93).

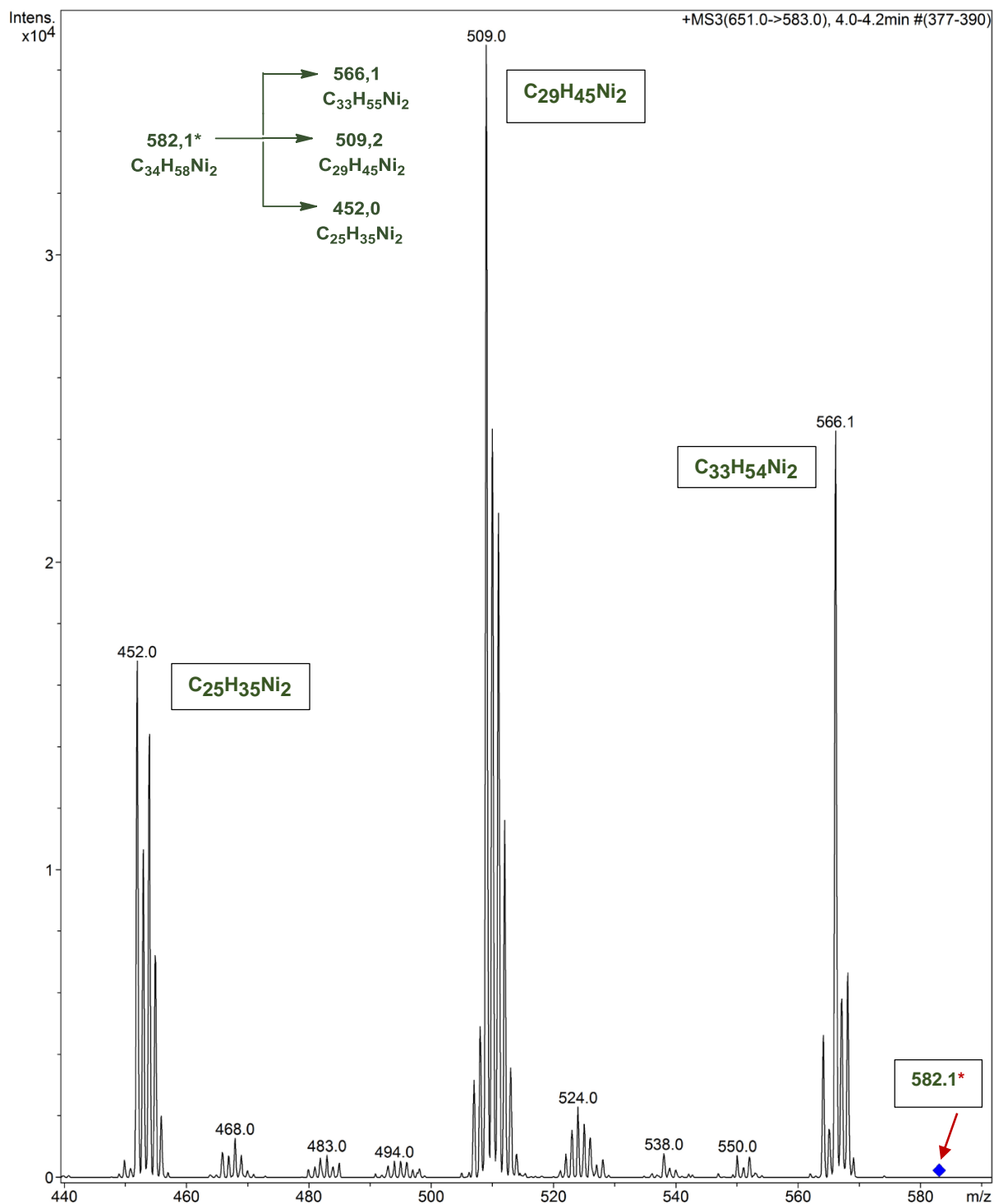





Abbildung 93: Die Fragmentierung der Spezies mit $m/z = 582.1$ (markiert mit der blauen Raute).

Bei der Fragmentierung der Spezies mit $m/z = 582.1$ wurden folgende Signale detektiert (siehe Tabelle 42).

Tabelle 42: ESI-MS von 3 in THF. Fragmentierung m/z 584,1.

fragmentiertes Signal	abgespaltene Fragmente	Intensität %	Zuordnung	Formel	exakte Masse
582,1*	 566,1	70	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2 - 1 \times \text{CH}_4]$	$\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{Ni}_2$	566,29
$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2$	 509,2	100	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2 - 2 \times \text{„CH}_3\text{“} - 1 \times \text{„C}_3\text{H}_7\text{“}]$	$\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{Ni}_2$	509,22
	 452,0	50	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2 - 3 \times \text{„CH}_3\text{“} - 2 \times \text{„C}_3\text{H}_7\text{“}]$	$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{Ni}_2$	451,1

Dabei wurden zweikernige Komplexfragmente mit dem Verlust von Methan bzw. Methyl- und Isopropylgruppen detektiert.

3.4.2.5 Die ESI-MS-Untersuchung in Acetonitril

Bei der ESI-MS-Untersuchung von Dinickelocen 3 in Acetonitril wurden folgende Spezies detektiert (siehe Abbildung 94).

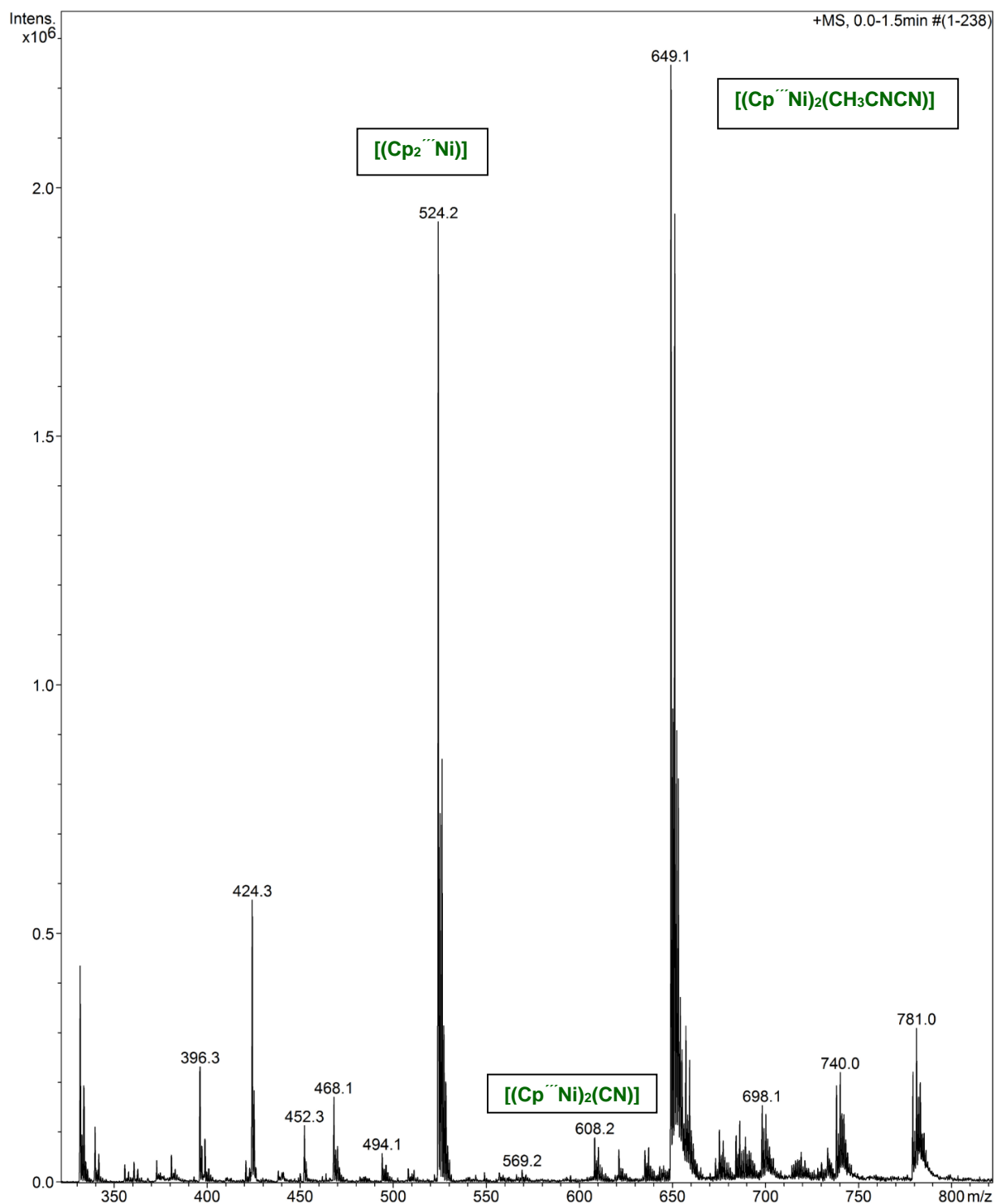


Abbildung 94: ESI-MS-Untersuchung von Dinickelocen **3** in Acetonitril.

Tabelle 43 fasst die ESI-MS-Signale Dinickelocens **3** in Acetonitril zusammen.

Tabelle 43: ESI-MS-Signale des Dinickelocens 3 in Acetonitril.

Produkt: $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni}]_2$; $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2$; exakte Masse: 582,32				
m/z der Messsignale	Intensität, %	Zuordnung	Formel	exakte Masse
649.1	100	$[(\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni})_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CN})]$	$\text{C}_{37}\text{H}_{61}\text{Ni}_2\text{N}_2$	649,35
608.2	4,1	$[(\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni})_2(\text{CN})]$	$\text{C}_{35}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{N}$	608,33
524.2	88,8	$[(\text{Cp}_2^{\prime\prime\prime}\text{Ni})]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}$	524,39

Die Spezies bei $m/z=649,1$ entspricht dem in Acetonitril gebildeten Komplex $[(\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ nach der Abspaltung einer Methylgruppe. Das simulierte Isotopomerenmuster stimmt mit dem der isolierten Spezies mit $m/z=649,1$ überein (siehe Abbildung 95). Der Spezies mit $m/z=608,2$ wird formal dem Fragment $[(\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni})_2(\text{CN})]$ zugeordnet und entsteht auch bei der Fragmentierung von $m/z=649,1$ (siehe Abbildung 96).

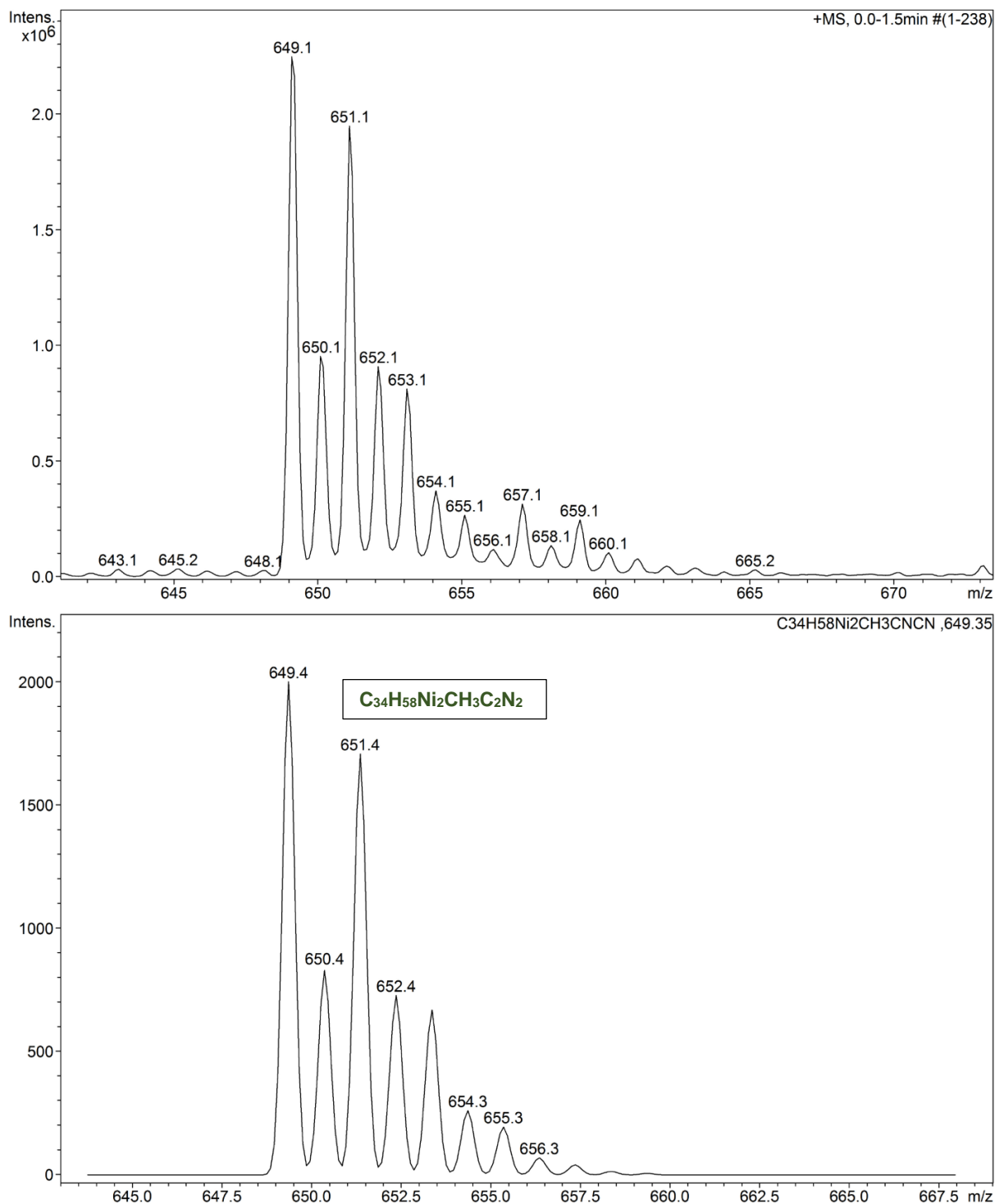


Abbildung 95: Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $C_{34}H_{58}Ni_2CH_3C_2N_2$ (unten) stimmt mit dem der isolierten Spezies (oben) überein.

Abbildung 95 zeigt, dass das Isotopomerenmuster zur Formel $C_{34}H_{58}Ni_2CH_3C_2N_2$ der isolierten und der simulierten Spezies übereinstimmen.

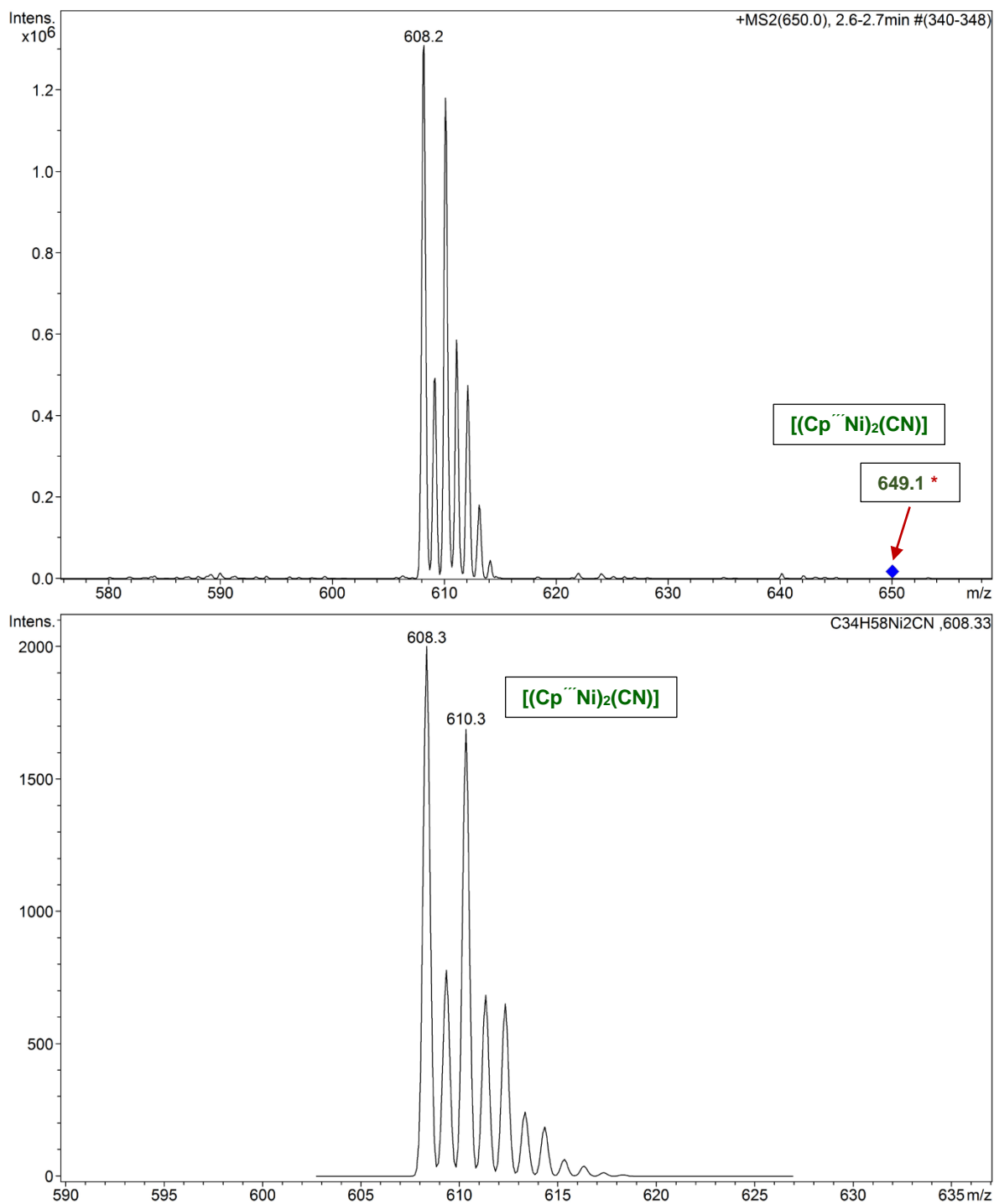


Abbildung 96: Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $C_{34}H_{58}Ni_2CN$ (unten) und die isolierte nach der Fragmentierung von $m/z=649,1$ (oben, markiert mit der blauen Raute) Spezies mit $m/z=608,2$ (oben).

Bei der Fragmentierung der Spezies $m/z=649,1$ (siehe Abbildung 96, oben) entsteht das oben diskutierte Fragment zur Formel $C_{35}H_{58}Ni_2N$ mit $m/z=608,2$, das formal zum $[(Cp'''Ni)_2(CN)]$ zugeordnet wird.

Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $C_{35}H_{58}Ni_2N$ stimmt mit dem der isolierten Spezies mit $m/z=608,2$ fast überein. Das zeigt die Abbildung 96 (unten).

Bei der Fragmentierung von $m/z=608,2$ (siehe Abbildung 97, oben) werden folgende Spezies genauer betrachtet:

Tabelle 44: Fragmentierung der Spezies mit $m/z=608,2$.

fragmentierte Spezies	abgespaltene Fragmente	Intensität %	Zuordnung	Formel	exakte Masse
608.2 [*]	→ 566.1	18,8	$[(Cp'''Ni)_2] - 1 \times CH_4$	$C_{33}H_{54}Ni_2$	566,29
$C_{35}H_{58}Ni_2N$	→ 551.1	100	$[(Cp'''Ni)_2] - 1 \times CH_4$ - 1 x „CH ₃ “	$C_{32}H_{51}Ni_2$	551,27
	→ 524.0	6,3	$[(Cp_2'''Ni)]_2$	$C_{34}H_{58}Ni$	524,39

Dabei entsprechen die Spezies $m/z=566,1$ und $m/z=551,1$ dem $[(Cp'''Ni)_2]$ -Komplex, von dem sich Methan bzw. auch eine Methylgruppe abgespalten haben. Alle anderen Fragmentierungen sind mit Metallverlust verbunden und an dieser Stelle nicht von Interesse. Bei $m/z=524,0$ wird Hexa(tert.-butyl)nickelocen 4 detektiert.

Die Isotopomerenmuster von wichtigen, bei der Fragmentierung von $m/z=608,2$ gebildeten Spezies, stimmen mit der theoretischen überein und sind in der Abbildung 97 (unten) dargestellt.

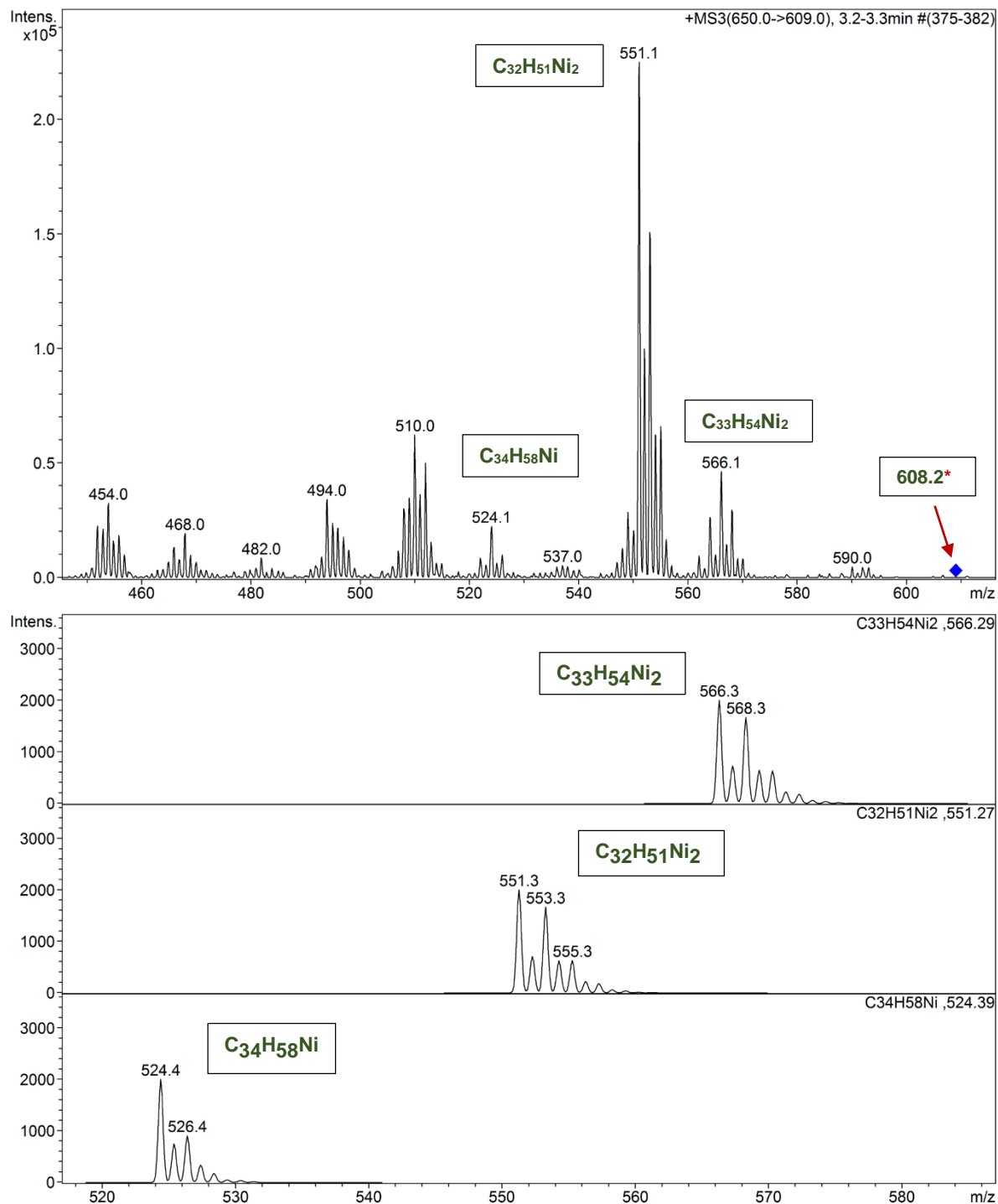


Abbildung 97: Die Fragmentierung der Spezies mit $m/z=608,2$ (oben) und die simulierten Isotopomenmuster entsprechenden Fragmente (unten).

Fazit: die ESI-MS-Untersuchungen von 3 in THF und Acetonitril bestätigen nicht nur die Entstehung des $[(Cp''Ni)]_2$ -Komplexes 3 bei der Reaktion von $[(Cp''Ni(\mu-Br))_2]$ 2 mit Na_3Sb_7 , sondern beweisen auch dessen Reaktion mit diesen Lösungsmitteln.

3.4.2.6 Kristallstrukturanalyse

Die grünen Kristalle des 1,1', 2,2', 4,4'-Hexa(tert.-butyl)dinickelocens wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung auf +3° C erhalten.

Obwohl bei dem Ansatz $[(Cp^{\text{'''}}Ni(\mu-Br))_2] : Na_3Sb_7$ im Verhältnis 1 zu 4,24 $HCp^{\text{'''}}$ **8** und $[(Cp^{\text{'''}}Ni(\mu-H))_2]$ **1** als Nebenprodukte entstanden, war es möglich, die grünen Kristalle des Dinickelocens **3** aus dem Teer zu isolieren und einen guten Datensatz ($R_1 = 0,0399$) auf dem Röntgendiffraktometer zu erhalten (siehe Abbildung 98).

Nach den Berichten von *F. Zimmer* mit $[(Cp^{\text{'''}}Ni(\mu-H))_2]$ [33] und *J. F. Berry* mit $[(^4CpNi(\mu-H))_2]$ [88] kristallisieren die Dihydride bei viel tieferer Temperatur aus. Die Anwesenheit von $HCp^{\text{'''}}$ im Produktgemisch hat vermutlich die Bildung messbarer Einkristalle begünstigt, obwohl Dinickelocen **3** nur mit einem kleinen Anteil im Produktgemisch vertreten war. Dieser Erfolg stellte sich aber erst ein, als es nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen war, die Bromid-Ausgangsverbindung vollständig umzusetzen. Solange noch kleine Anteile des Edukts als Verunreinigung im Produktgemisch enthalten waren, kristallisierte stets das Bromid, was des öfteren noch durch Bestimmung der Elementarzelle auf dem Diffraktometer überprüft wurde. Die aus dem teerigen Produktgemisch gewonnenen Einkristalle waren jedoch für Waschungen mit Pentan zu leichtlöslich und konnten nicht in der für Messungen der magnetischen Suszeptibilität erforderlichen Qualität und Menge bereitgestellt werden.

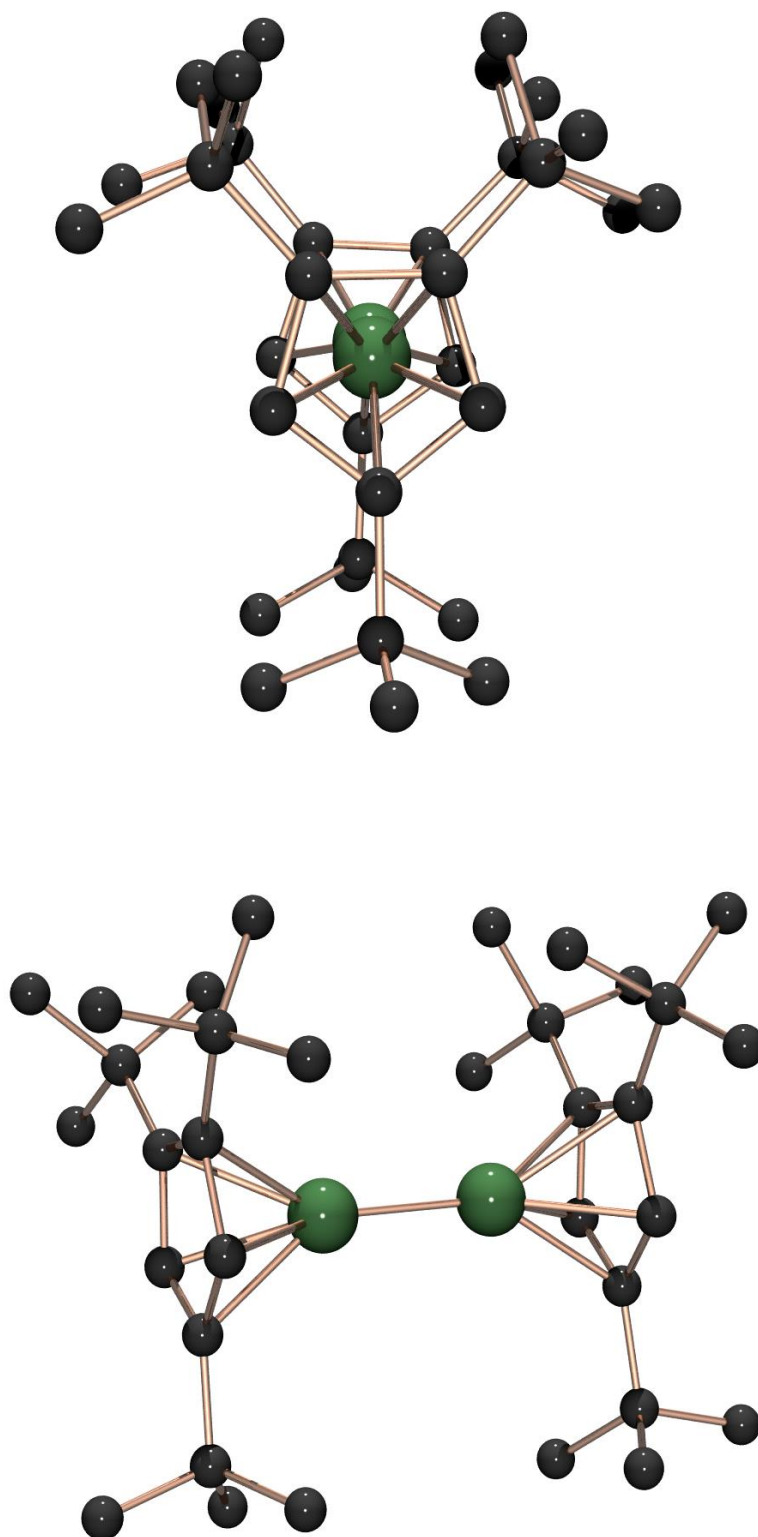


Abbildung 98: Die Kristallstruktur des Dinickelocens 3.

Der Strukturplot von Komplex 3 zeigt deutlich, dass es sich um den gewünschten dimeren, „nackten“ Nickelkomplex handelt (siehe Abbildung 98). Tabelle 45 zeigt die ausgewählten Abstände und Winkel für $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2]$ 3 vs. $[(\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ 1, Literatur [33].

Tabelle 45: Vergleich einiger Winkel und Abstände $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2]$ 3 vs. $[(\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ 1.

Abstände und Winkel	$[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2]$ 3, diese Arbeit	$[(\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ 1, Lit. [33]
Ni1...Ni2	2,2944(3) Å	2,271 Å
Ni-Cp _{zent}	1,746 bzw. 1,747 Å	1,737 bzw. 1,738 Å
Cp _{zent1} -Cp _{zent2}	5,7877 Å	5,720 Å
Cp _{zent2} -Ni1-Ni2	178,65°	173,88°
Cp _{zent1} -Ni2-Ni1	179,25°	172,65°

Der Abstand zwischen dem Zentroid des Cyclopentadiens und dem Nickel beträgt 1,746 Å bzw. 1,747 Å und ist somit etwas länger als im Dihydrid 1. Der bindende Ni1...Ni2-Abstand beträgt 2,2944(3) Å, zum Vergleich erreicht der Ni1...Ni2 Abstand im Dihydrid $[(\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ 1 2,271 Å. Der Winkel Cp_{zent1}-Ni1-Ni2 bzw. Cp_{zent2}-Ni2-Ni1 beträgt 178,65° bzw. 179,5°, somit ist das Dinickelocen 3 im Gegensatz zum Dihydrid 1 beinahe linear. Die beiden planaren Cp'''-Ringe nehmen trotz ihrer sperrigen Substituenten eine ekliptische Anordnung zueinander ein. Das ist nicht überraschend, da der Abstand zwischen den beiden Zentroiden des Cyclopentadiens 5,787 Å beträgt. Während das Dinickelocen 3 im triklinen System kristallisiert, liegen die Kristalle des Dihydrids 1 in einer monoklinen Raumgruppe vor.

3.4.2.7 Theoretische Rechnung

Die Information bzgl. der Anzahl der ungepaarten Elektronen und die Bindigkeit im Dinickelocen waren vom großen Interesse. Da Schäfer et al. [73] das Dinickelocen in ihren Berechnungen als einen diamagnetischen Komplex beschrieben, herrschte an dieser Stelle Klärungsbedarf, denn diese Vorhersage steht im Widerspruch zum experimentellen Resultat aus dieser Arbeit.

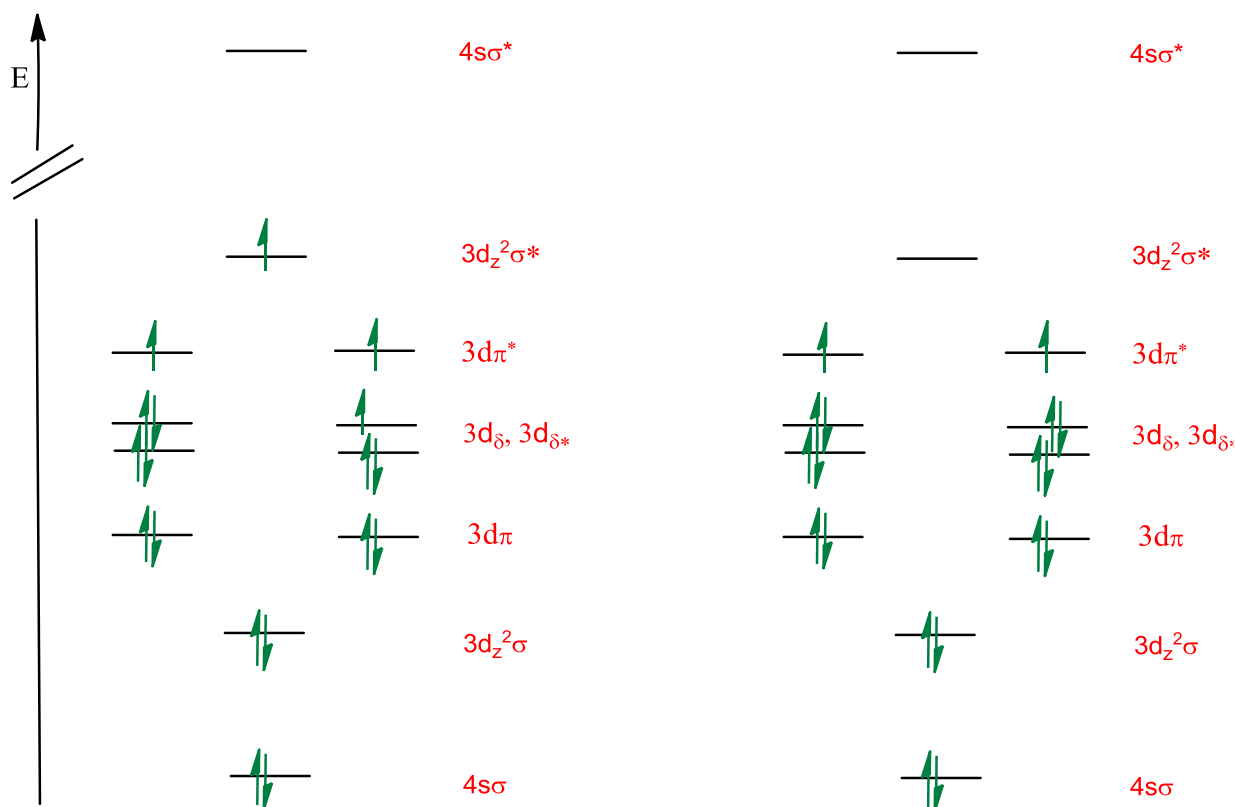
Deswegen wurden im Fachbereich Theoretische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern von Prof. Dr. C. van Wüllen, C. Mehlich und M. Rabung freundlicherweise theoretische Rechnungen durchgeführt, in denen die Ni-Ni-Bindung im Dinickelocen 3 untersucht wurde. Die Rechnungen mit der Turbomole/Gaussian Software wurden nach B3LYP- [122] und BLYP- [123], [124] Funktionale unter Verwendung von RI-DFT- und DFT-D3-Methoden durchgeführt. Nach der BLYP-Näherung wurden beide Cp'''-Ringe fixiert. Von Nachteil war

dabei, dass sich bei Änderungen des Ni-Ni-Abstandes die Ni-C-Abstände entsprechend ändern und dieser Parameter nicht optimiert wurde. Nach der B3LYP-Methode wurden die Cp'''-Ringe in einem bestimmten Abstand am Nickel fixiert.

Die Rechnungen haben ergeben, dass das Hexa(tert.-butyl)dinickelocen $[\text{Cp}'''\text{Ni}]_2$ 3 theoretisch existieren kann und paramagnetisch sein sollte. Das stimmt mit den experimentellen Erkenntnissen dieser Arbeit überein.

Im Weiteren sollte der Anzahl der ungepaarten Elektronen im $[\text{Cp}'''\text{Ni}]_2$ 3 mithilfe von theoretischen Rechnungen ermitteln werden. Dabei sollten die Zustände mit null, zwei, vier und sechs ungepaarten Elektronen betrachtet werden.

Schema 17 zeigt einen Vorschlag des möglichen qualitativen Molekülorbitaldiagramms eines Ni(I)-Ni(I)-Fragmentes mit vier (links) und zwei (rechts) ungepaarten Elektronen.



Schema 17: Ein mögliches qualitatives Molekülorbitaldiagramm eines Ni(I)-Ni(I)-Fragmentes mit vier (links) und zwei (rechts) ungepaarten Elektronen.

Ausgehend vom Ni1-Ni2-Abstand der Kristallstruktur (2,2944(3) Å) beträgt der Energiebedarf des Dinickelocens 3 nach **BLYP** 106,24 kJ/mol (siehe Abbildung 99 und Abbildung 100).

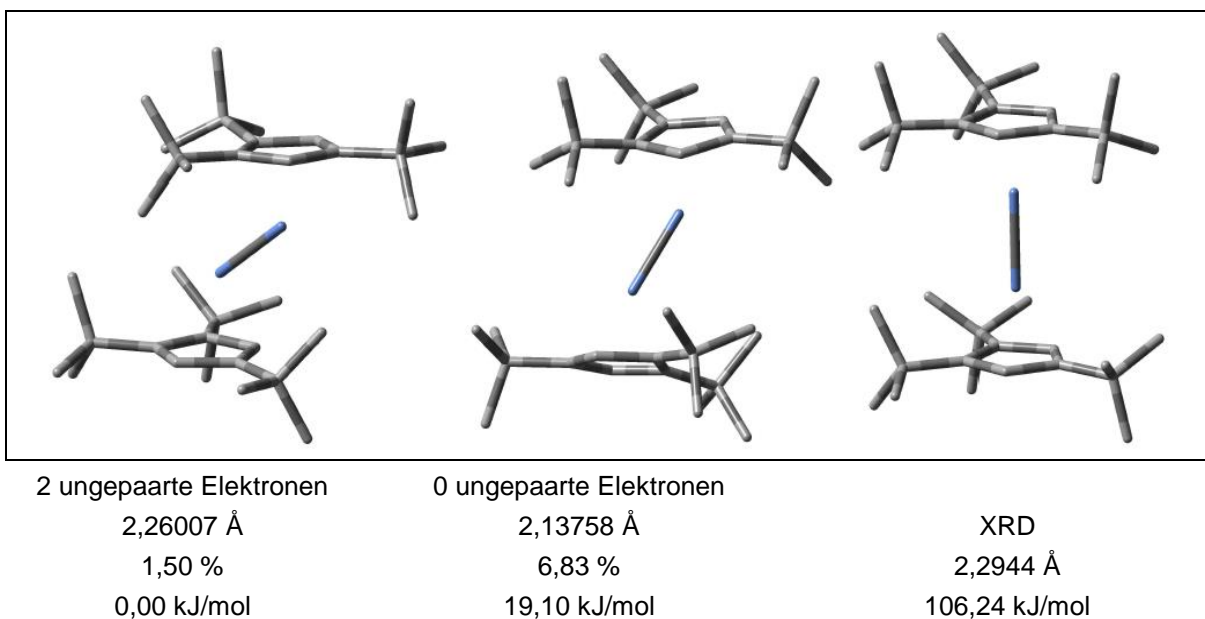


Abbildung 99: $[\text{Cp}''\text{Ni}]_2$ berechnet nach **BLYP**.

Bei dem Zustand mit zwei ungepaarten Elektronen würde Ni1-Ni2-Abstand 2,26007 Å und mit vier ungepaarten Elektronen 2,29891 Å betragen.

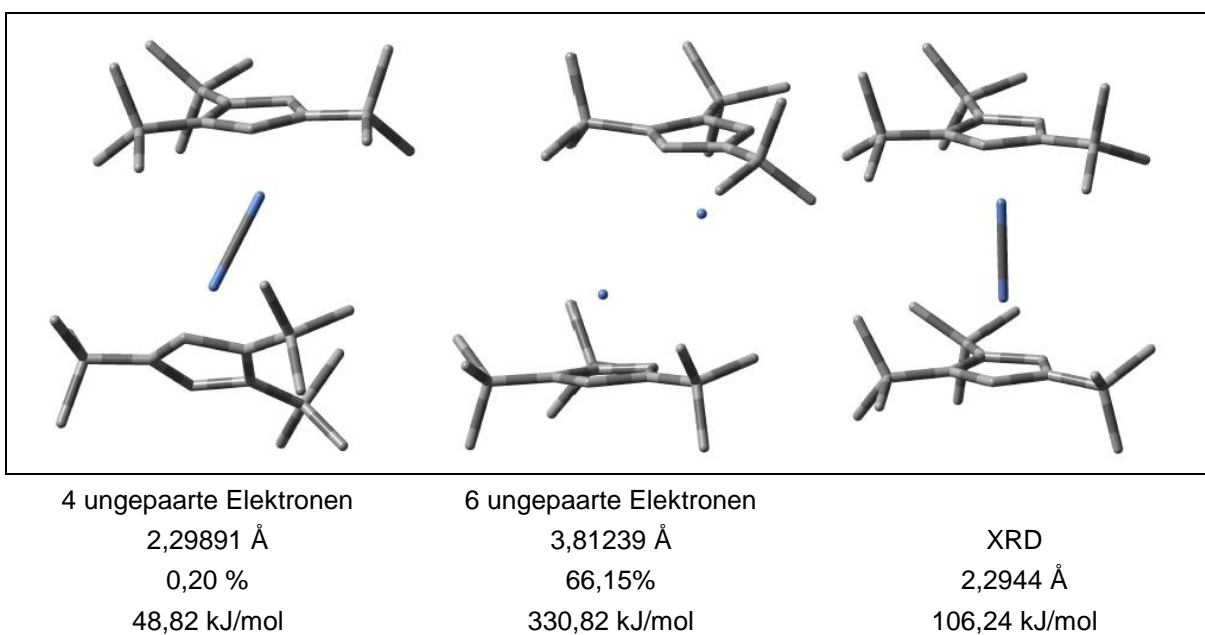


Abbildung 100: $[\text{Cp}''\text{Ni}]_2$ berechnet nach **BLYP**.

Der ebenfalls berechnete Zustand mit sechs ungepaarten Elektronen entspricht dem Ni-Ni-Bindungsbruch (Ni-Ni 3,81239 Å), erfordert sehr viel Energie (330,82 kJ/mol) und kommt also als Strukturvorschlag für das Dinickelocen nicht in Frage.

Abbildung 101 und Abbildung 102 zeigen die Berechnungen bei **B3LYP**-Näherungen.

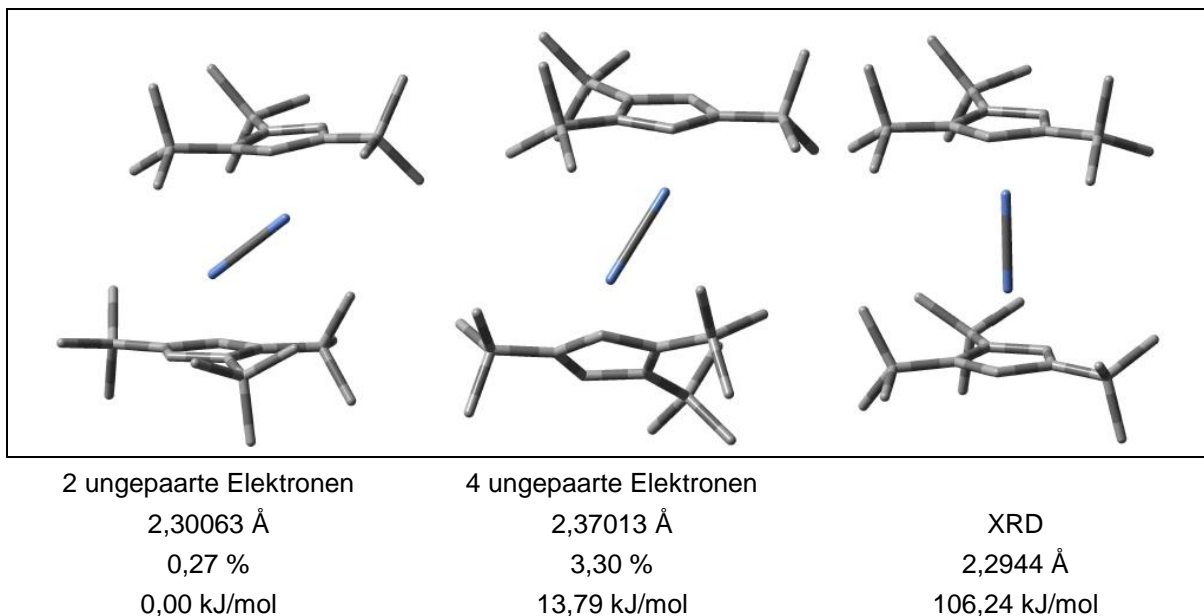


Abbildung 101: $[Cp'''Ni]_2$ berechnet nach **B3LYP**.

Ausgehend vom Ni1-Ni2-Abstand der Kristallstruktur (2,2944(3) Å) beträgt der Energiebedarf des Dinickelocens 3 nach **B3LYP** 120,25 kJ/mol. Bei dem Zustand mit zwei ungepaarten Elektronen würde der Ni1-Ni2-Abstand 2,3006 Å und mit vier ungepaarten Elektronen 2,37013 Å betragen. Der Energiebedarf im letzten Fall erreicht 13,79 kJ/mol. (siehe Abbildung 101).

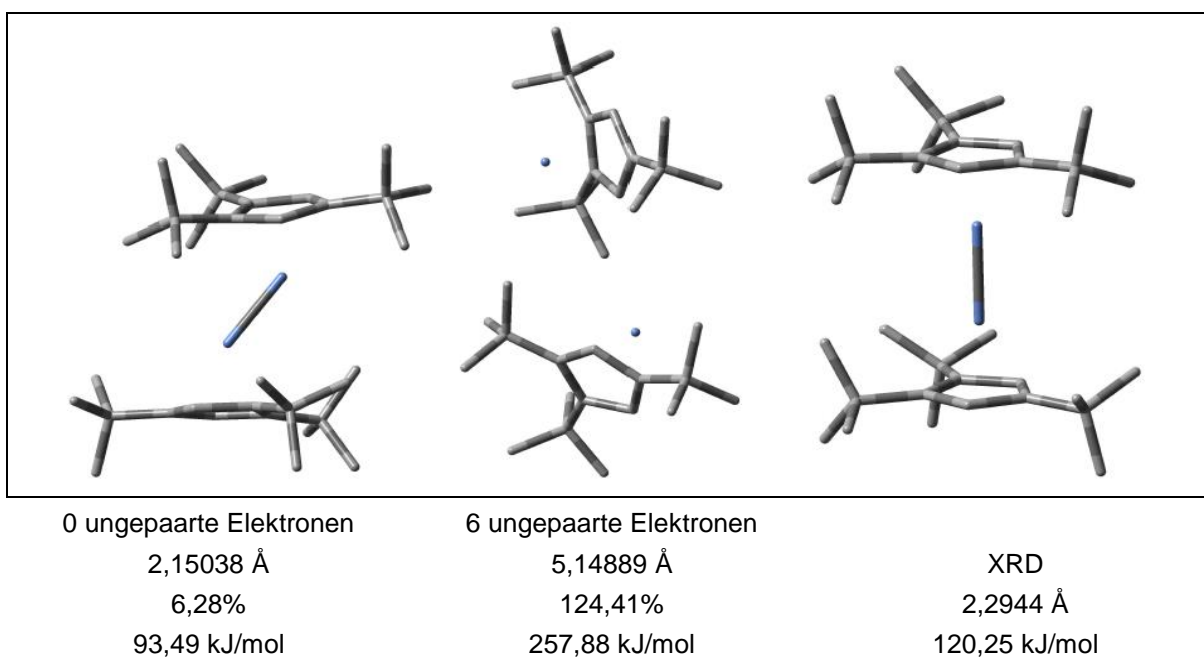


Abbildung 102: $[Cp'''Ni]_2$ berechnet nach **B3LYP**.

Auch nach dieser Berechnung ist der Zustand mit sechs ungepaarten Elektronen energetisch ungünstig und damit unwahrscheinlich.

Wenn man die Zustände mit zwei und vier ungepaarten Elektronen miteinander vergleicht, fällt es sofort auf, dass diese Zustände energetisch sehr nah beieinander liegen. Die Rechnungen nach **B3LYP** ergaben, dass Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen nur 13,79 kJ/mol beträgt (siehe Abbildung 101 und Abbildung 102). Tabelle 46 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse und den Vergleich der berechneten Parameter mit den beiden Näherungen.

*Tabelle 46: Vergleich der theoretisch berechneten Ni-Ni-Abstände.
Der experimentell gefundene Ni-Ni-Abstand beträgt 2,2944 Å.*

Anzahl der ungepaarten Elektronen (ue)	Energie, kJ/mol	Bindungslänge, Å	Abweichung, %	Funktionale
2	00,00	2,26007	1,50	BLYP
0	19,10	2,13758	6,83	
4	48,82	2,29891	0,20	
6	330,82	3,81239	66,16	
2	0,00	2,30063	0,27	B3LYP
4	13,79	2,37013	3,30	
0	93,49	2,15038	6,28	
6	257,88	5,14889	124,41	

Abbildung 103 zeigt die Abhängigkeit der Gesamtenergie vom Ni-Ni-Abstand nach **BLYP**- und **B3LYP**-Funktionalen bei null, zwei bzw. vier ungepaarten Elektronen (abgekürzt „ue“) für das $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{Ni}]_2$ Molekül 3.

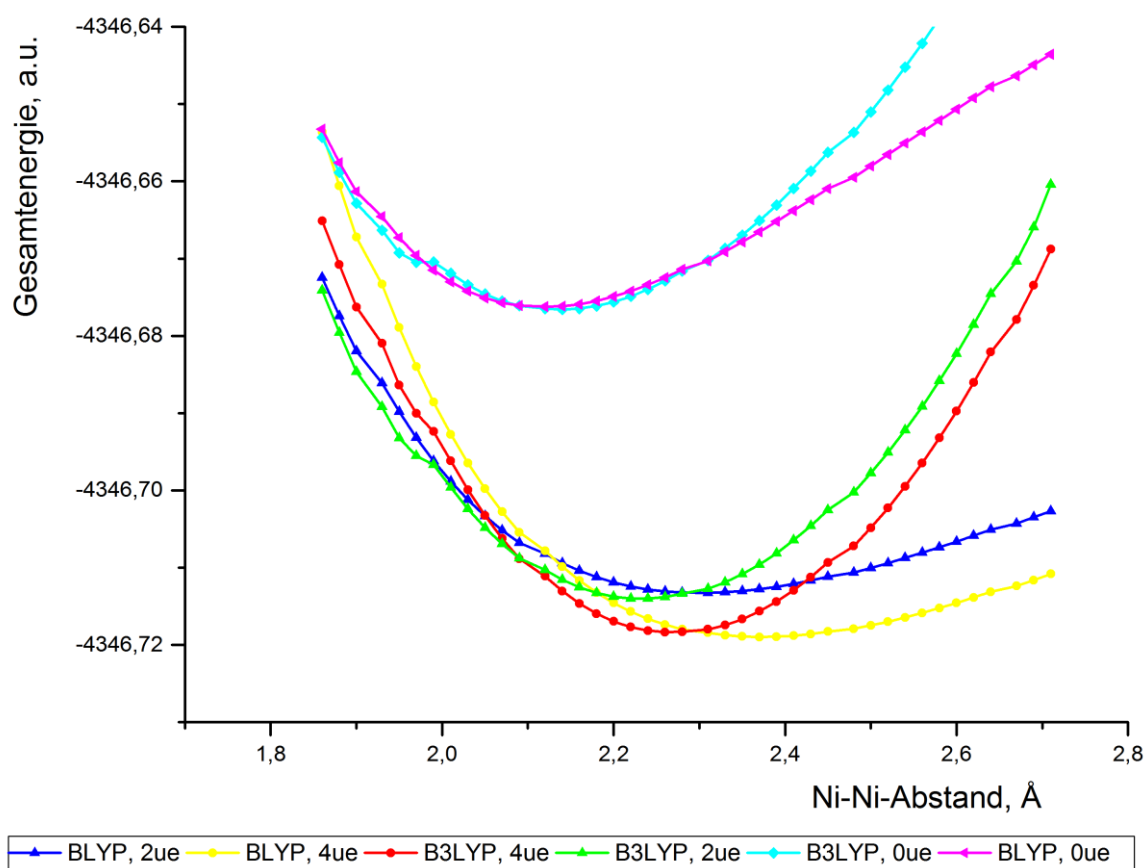


Abbildung 103: Die Abhängigkeit der Gesamtenergie von der Ni-Ni-Abstand nach BLYP- und B3LYP-Funktionalen bei 0 bzw. 2 bzw. 4 ungepaarten Elektronen (ue) für das $[\text{Cp}''\text{Ni}]_2$ -Molekül 3.

Die grüne bzw. die rote Kurve zeigen den Energiebedarf der Zustände mit zwei bzw. vier ungepaarten Elektronen nach der BLYP-Näherung.

Die blaue bzw. die gelbe Kurve zeigen den Energiebedarf der Zustände mit zwei bzw. vier ungepaarten Elektronen nach der B3LYP-Näherung.

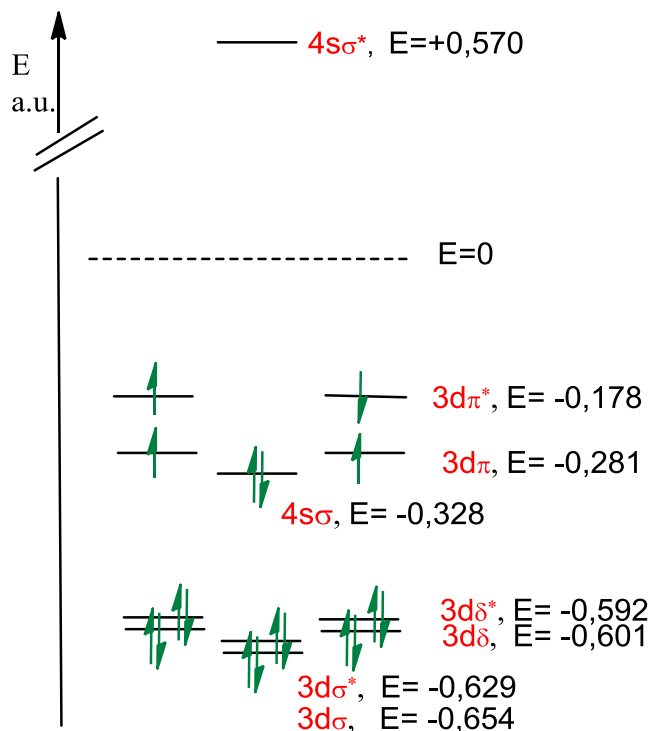
Beide Kurvenpaare (gelb/rot für vier und grün/blau für zwei ungepaarte Elektronen) stimmen für den Bereich um 2,30 Å fast genau überein und veranschaulichen die fast gleiche Energie des Quintett- und des Triplettzustandes des Dinickelocens 3.

Die mit BLYP erhaltene blaue und gelbe Kurve verlaufen viel flacher und geben Hinweise auf eine schwache Ni-Ni-Bindung. Diese schwache Bindung kann man als einen Hinweis auf die Anwesenheit ungepaarter Elektronen in antibindenden Orbitalen deuten.

Um eine Aussage bezüglich der Anwesenheit von zwei bzw. vier ungepaarten Elektronen zu machen, wurden CASSCF-Rechnungen von Prof. Dr. C. van Wüllen für den Dinickelocen-Grundkörper in der Punktgruppe D_{5h} vorgenommen. In diesem Fall war es möglich, genaue

Informationen bezüglich der Anzahl der ungepaarten Elektronen, der Energie der Molekülorbitale und der Bindungsordnung im Ni(I)-Ni(I)-Fragment zu erhalten.

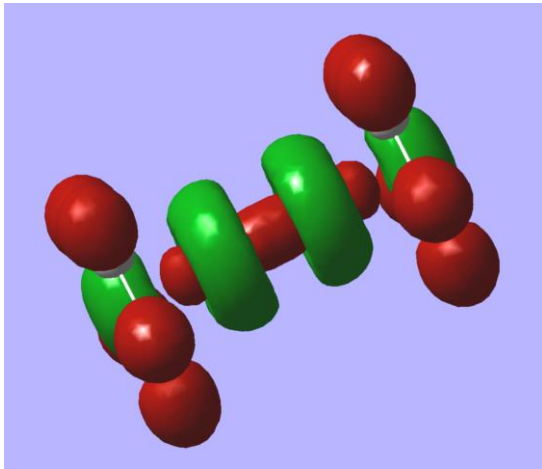
Schema 18 zeigt ein qualitatives Molekülorbitaldiagramm eines Ni(I)-Ni(I)-Fragmentes mit vier ungepaarten Elektronen. Die dargestellten Molekülorbitale ergeben sich durch eine Kombination der Valenzorbitale von zwei Nickel(I)-Kernen.



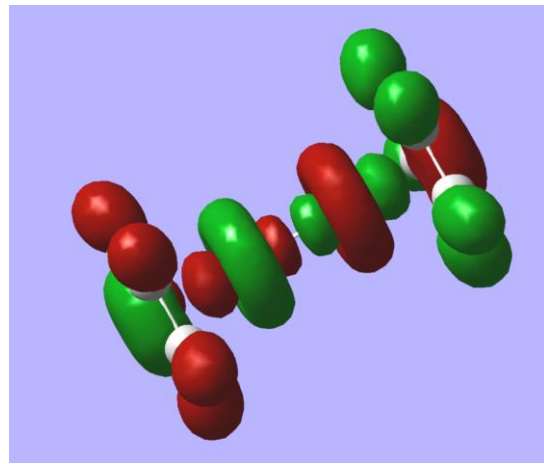
Schema 18: Qualitatives Molekülorbitaldiagramm eines Ni(I)-Ni(I)-Fragmentes mit vier ungepaarten Elektronen.

Obwohl das Dinickelocen-Molekül angeblich in einem Triplett-Grundzustand ($S=1$) mit einem berechneten Ni-Ni-Abstand von 2,3006 Å vorliegt, gibt es vier ungepaarte Elektronen in den $d\pi$ - und $d\pi^*$ -Zuständen, die zum Triplett koppeln. Durch die Änderung der Verteilung dieser vier Elektronen über die vier Orbitale kann man vermuten, dass sich auch ein Singulett und ein Quintett in energetischer Nähe befinden und es sich um zwei ungepaarten Elektronen pro Ni-Zentrum handelt. Diese tragen aber nicht zur Bindung bei. Die vier Orbitale bilden zwei entartete Orbitalpaare (π und π^*): An jedem Ni-Atom gibt es zwei ungepaarte Elektronen, die gemäß der Hundschen Regel zum Triplett gekoppelt sind. Die Kopplung dieser beiden Triplets gibt dann als niedrigliegende molekulare Spinzustände $S=0, 1, 2$.

Das einzige Ni-Ni-bindende Orbital, dessen Wirkung nicht durch gleiche Besetzung des entsprechenden antibindenden Orbitals aufgehoben wird, ist die aus den 4s-AOs gebildete σ -Bindung. Im Folgenden sind die relevanten Orbitale geplottet (siehe Abbildung 104).

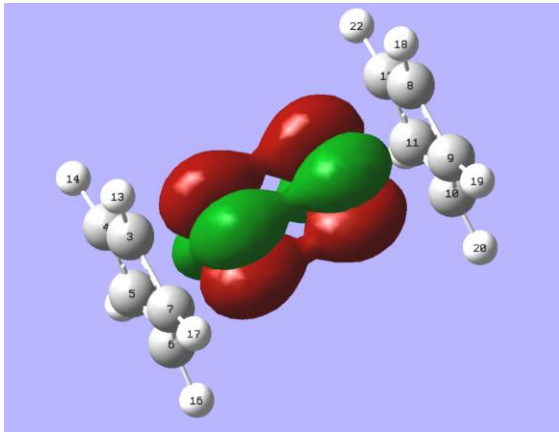
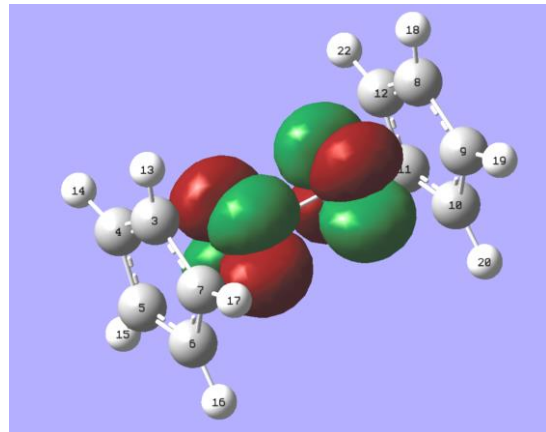
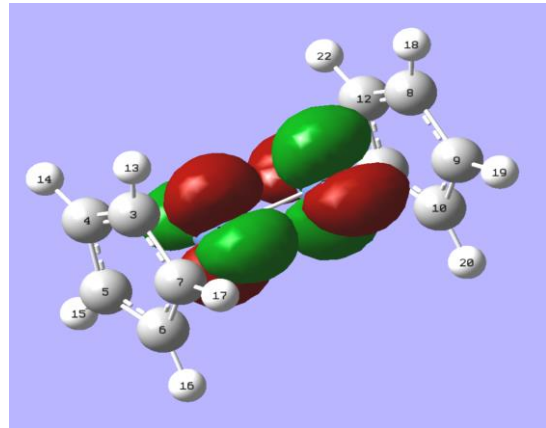
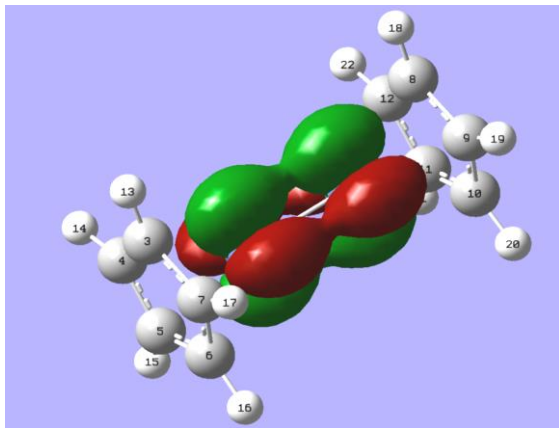
Charakter: Ni-Ni $3d_{\sigma}$ 

E= -0,65400, Besetzungszahl=2,00

Charakter: Ni-Ni $3d_{\sigma}^*$ 

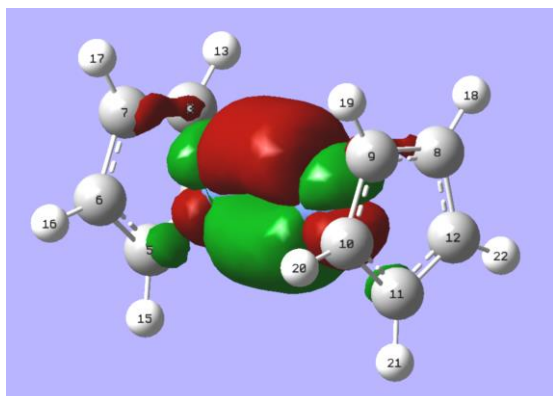
E= -0,62900, Besetzungszahl=2,00

Aus diesen MOs resultiert kein Beitrag zur Bindungsordnung.

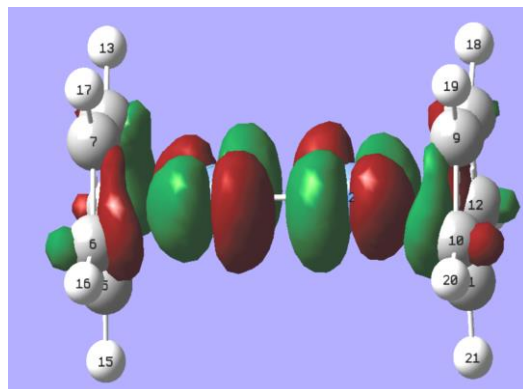
Charakter: Ni-Ni $3d_5$  $E=-0,60130$, Besetzungszahl=1,92Charakter: Ni-Ni $3d_{5^*}$  $E=-0,59220$, Besetzungszahl 1,92

Aus diesen MOs resultiert kein Beitrag zur Bindungsordnung.

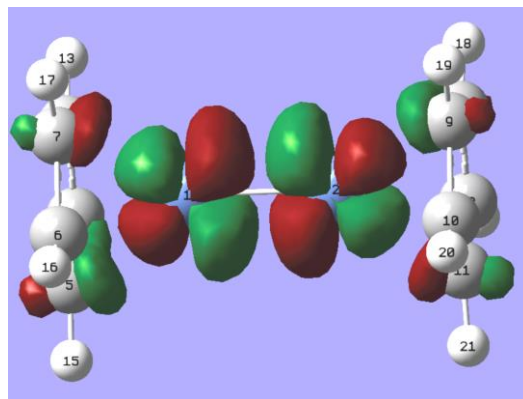
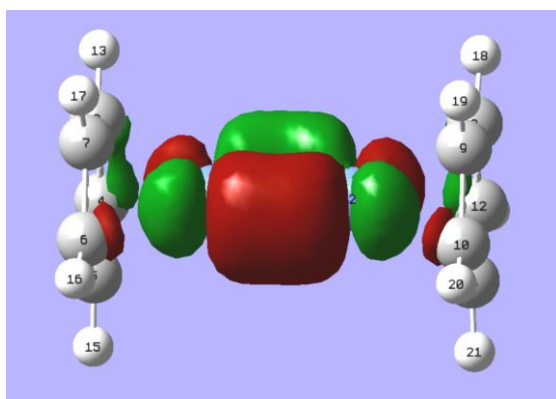
Abbildung 104: Der Plot der relevanten Orbitale bei der Ni Ni Bindung.

Charakter: Ni-Ni $3d_{\pi}$ 

E=-0,28144, Besetzungszahl=1,18

Charakter: Ni-Ni: $3d_{\pi^*}$ 

E=-0,17830, Besetzungszahl=0,98



Aus diesen MOs ergibt sich praktisch kei Beitrag zur Bindungsordnung.

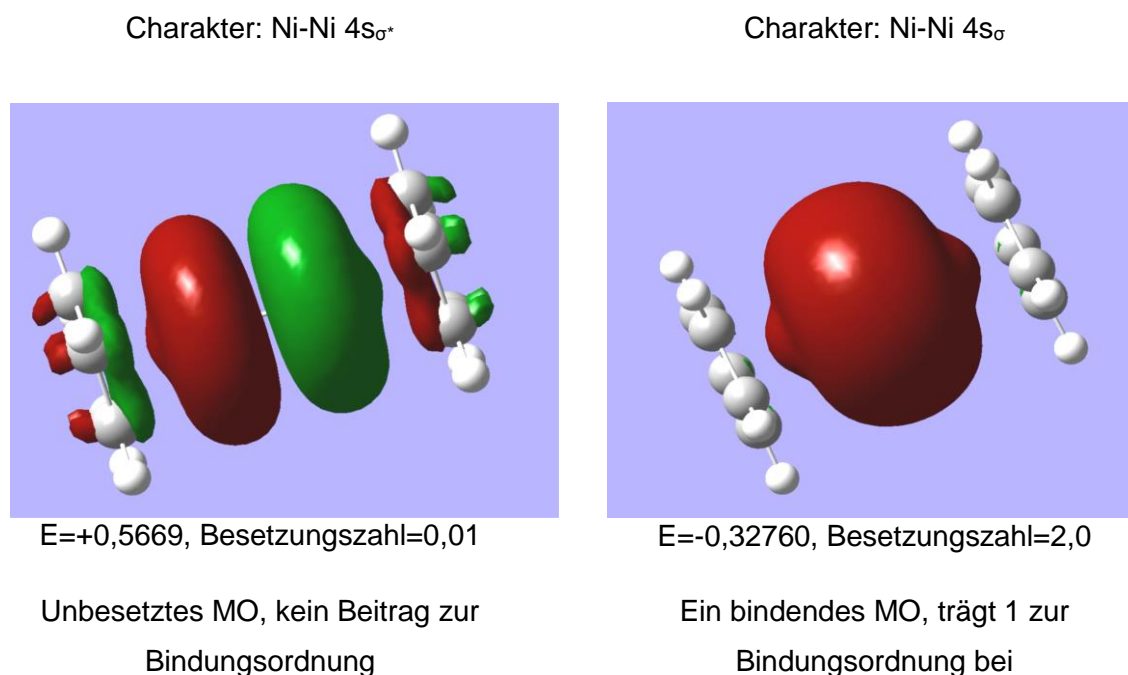


Abbildung 104: Der Plot der relevanten Orbitale bei der Ni-Ni-Bindung (Fortsetzung).

Die Wechselwirkung mit den Cp-Liganden ist für die energetische Reihenfolge offenbar viel wichtiger als die Ni-Ni-bindenden Eigenschaften. So sind $3d\sigma$ und $3d\sigma^*$ beide doppelt besetzt und liegen energetisch nicht weit auseinander, das gleiche gilt für $3d\delta$ und $3d\delta^*$. Die einfach besetzten Orbitale sind $3d\pi$ und $3d\pi^*$, wobei $3d\pi$ etwas stärker besetzt ist. Wenig überraschend: $4s\sigma^*$ ist unbesetzt.

Für die Bildung und die Eigenschaften eines 18 VE Ni(I)-Ni(I) Komplexes ist die $4s\sigma$ -Bindung verantwortlich. Die $3d\delta$ -, $3d\delta^*$ - und $3d\sigma$ -, $3d\sigma^*$ - genauso wie $3d\pi$, $3d\pi^*$ -MOs tragen zur Bindung nicht bei. Anhand der Besetzung dieser Molekülorbitale im Fall von vier ungepaarten Elektronen kann man sagen, dass es sich um eine Einfachbindung handelt. Dies entspricht den mit DFT berechneten Potentialkurven.

Bei dem Triplett-Grundzustand wurde also die niedrigste Energie gefunden, aber der Quintett-Grundzustand liegt nur 13,8 kJ/mol oberhalb. Deshalb kann aus dieser kleinen Energiedifferenz zu dem aktuellen Zeitpunkt keine endgültige Entscheidung bezüglich des Grundzustandes abgeleitet werden. Demnächst werden auch Singulett- und Quintett-Zustände berechnet. Aus Voruntersuchungen kam aber heraus, dass auch hier je vier einfach besetzte Orbitale resultieren.

Das Experiment hat gezeigt, dass der Winkel $\text{Cp}_{\text{zent1}}\text{-Ni1-Ni2}$ bzw. $\text{Cp}_{\text{zent2}}\text{-Ni2-Ni1}$ im kristallinen Zustand $178,65^\circ$ bzw. $179,5$ beträgt und somit ist das Dinickelocen-Molekül 3 beinahe linear (siehe 3.4.2.6).

Ausgehend von den Berechnungen in der Gasphase (nach BLYP I-II und B3LYP I-II) mit Hilfe des Ni1-Ni2-Abstandes im Wert von 2,2944 Å der erhaltenen RSA-Struktur sollte das freie Dinickelocen-Molekül 3 nicht linear sein, sondern gewinkelt (siehe Abbildung 99 bis Abbildung 102).

Das kann damit erklärt werden, dass die Nickelatome zu einer agostischen Wechselwirkung mit einem tert.-Butyl-H-Atom des anderen Liganden tendieren (siehe Abbildung 106).

„In Alkyliidenkomplexen (Schrock-Carbene) wurden z. B. statt des erwarteten $M=C(H)-C$ -Bindungswinkels von 120° Werte um $160-170^\circ$ gefunden. Diese Verzerrung wird auch mit einer agostischen Wechselwirkung gedeutet [5] (siehe Abbildung 105).

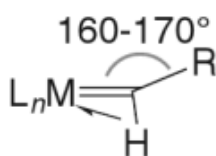


Abbildung 105: Schrock-Alkyliiden großer $M=C-C$ -Bindungswinkel [5].

Der Energieunterschied zwischen der linearen und der gewinkelten Geometrie beträgt für den Triplettzustand ca. 86 kJ/mol. (Zum Vergleich: Die Gitterenergie der organischen Moleküle liegt im Bereich 50-150 kJ/mol und die berechnete Gitterenergie des Dinickelocens laut RSA-Untersuchung beträgt 120,25 kJ/mol). Eventuell kommt dann heraus, dass der Gewinn an Gitterenergie beim Geraderücken größer ist als die Energie der agostischen Wechselwirkung.

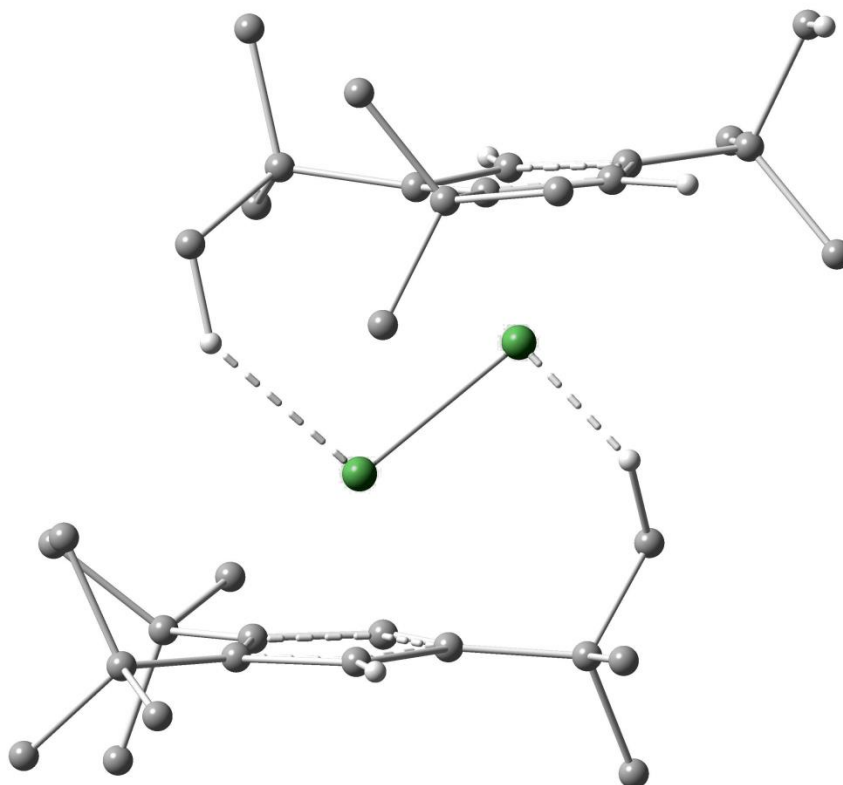


Abbildung 106: Agostische Wechselwirkung zwischen tert.-Butyl-H und dem benachbarten Nickelatom von $[\text{Cp}''\text{Ni}]_2$ 3 in der Gasphase.

Typische agostische M-H-Abstände liegen laut Neutronenbeugungsdaten zwischen 1,85 Å und 2,4 Å [5].

Dass diese agostische Wechselwirkung beim Dinickelocen 3 im Kristall nicht auftritt, kann durch Packungseffekte erklärt werden (siehe Abbildung 107).

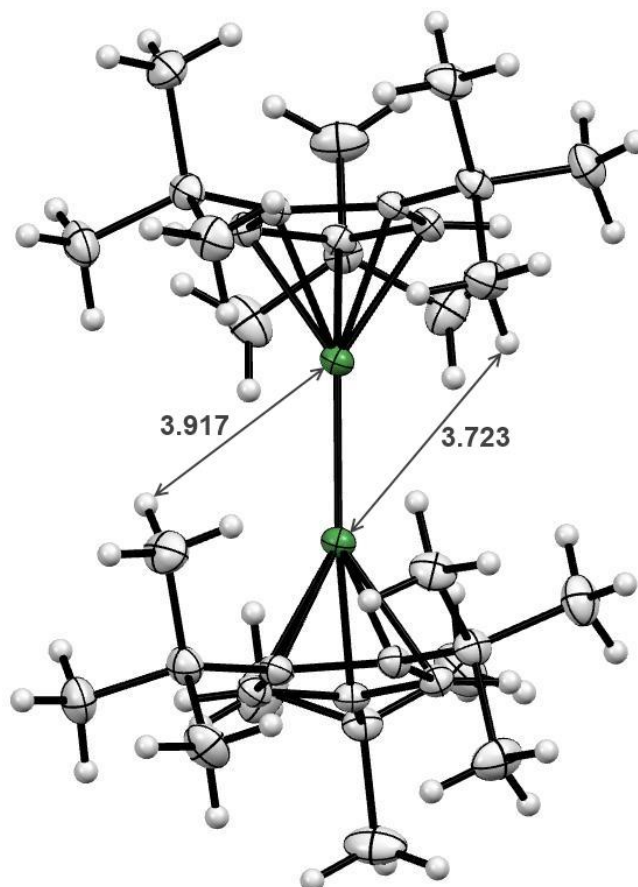


Abbildung 107: Die kürzesten Abstände [\AA] zwischen einem tert.-Butyl-H des Cp''' -Liganden eines Nickelatoms und dem anderen Nickelkern im $[(Cp'''Ni)_2]$ 3-Kristall liegen über 3,7 \AA bzw. über 3,9 \AA .

Der kürzeste Abstand zwischen einem tert.-Butyl-H des Cp''' -Liganden eines Nickelatoms und dem anderen Nickelkern im Kristall beträgt 3,723 \AA bzw. 3,917 \AA .

Die agostische Wechselwirkung kann mit verschiedenen Methoden belegt werden. In der Regel führt sie zu einer Hochfeld-Verschiebung der betroffenen Protonen im NMR-Spektrum zwischen -5-15 ppm [125], [126]. Der Paramagnetismus des Dinickelocens 3 macht diese Detektion in diesem Fall unmöglich. Auch die Dynamik der Cp''' -Liganden könnte sie allgemein erschweren.

Dafür kann man die agostische Wechselwirkung im Infrarot-Spektrum detektieren. Agostische C-H-Bindungen, die an ein Metallzentrum koordinieren, zeigen in der IR-Spektroskopie aufgrund ihrer verringerten Bindungsordnung eine Valenzschwingung bei niedrigerer Frequenz; $\bar{\nu}(C-H)$ beträgt in [127], [128] 2250 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} und in [129], [130] und [126] 2700 cm^{-1} - 2300 cm^{-1} und „eine deutlich verminderte Frequenz der entsprechenden C-H-Streckschwingungen sind Indizien für einen leicht hydridischen Charakter der entsprechenden Wasserstoffatome sowie eine signifikante Schwächung der

C-H-Bindung [131]“. Generell kann man die agostische Wechselwirkung als eine Elektronenspende der C-H-Bindung in ein leeres d-Orbital des Metallatoms auffassen. Sie wird bei elektronenarmen Metallatomen beobachtet, die auf diese Weise versuchen, den Elektronenmangel teilweise zu beheben [5].

Im Schwingungsspektrum der Verbindung 1-[2-[η^5 -Cyclopentadienyl]ethyl]-3-methylimidazol-2-yliden-(diethylamido)-(diiodo)Zirkonium(IV), die von *J. Müller et al.* [132] erhalten wurde, wurde beispielsweise eine langwellige, mittelstarke $\nu(\text{CH})$ -Absorptionsbande bei $\bar{\nu}=2440\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Damit wurde eine agostische Struktur zwischen dem Zirkonium-Atom und dem entsprechenden H-Atom des Diethylamido-Liganden im Kristall belegt.

Bei dem Schwingungsspektrum von Cp^*_2ScEt -Komplex [133] wurden C-H-Banden bei $\bar{\nu}=2440\text{--}2993\text{ cm}^{-1}$ beobachtet [127]. Im Falle des Zirkonium-Komplexes $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{ZrEt}(\text{PMe}_3)]^+$ konnten mit C-H-Valenzschwingungen zwischen $\bar{\nu}=2312\text{ cm}^{-1}$ und 2395 cm^{-1} Zr \cdots H-C β -Wechselwirkungen nachgewiesen werden [127], [134].

Aufgrund der Packungseffekte im $[\text{Cp}'''\text{Ni}]_2$ -Komplex 3 sollte eine IR-Messung in Lösung erfolgen, weil da die Moleküle so wie im berechneten freien Zustand vorliegen sollten.

Wegen der Schwierigkeiten, eine verdünnte Pentanlösung der extrem reaktiven Verbindung 3 außerhalb der Glovebox in einer Standardküvette mit umlaufender Teflondichtung vor dem Einfluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu bewahren, wurde neben den Produktsignalen eine intensive OH-Absorptionsbande detektiert, so dass das erhaltene IR-Spektrum mit Vorsicht ausgewertet werden muss. Bei genauer Betrachtung zeigte sich jedoch für die charakteristischen C-H-Valenzschwingungen der tert.-Butylgruppen ein abweichendes Muster: Bei $\bar{\nu}=2745\text{ cm}^{-1}$ wurde die deutliche Frequenzverminderung einer dieser C-H-Valenzschwingungen detektiert. Diese niederfrequente C-H-Absorptionsbande (rote Kurve) wurde im IR-Spektrum des kristallinen Dinickelocens 3 (grüne Kurve) nicht beobachtet.

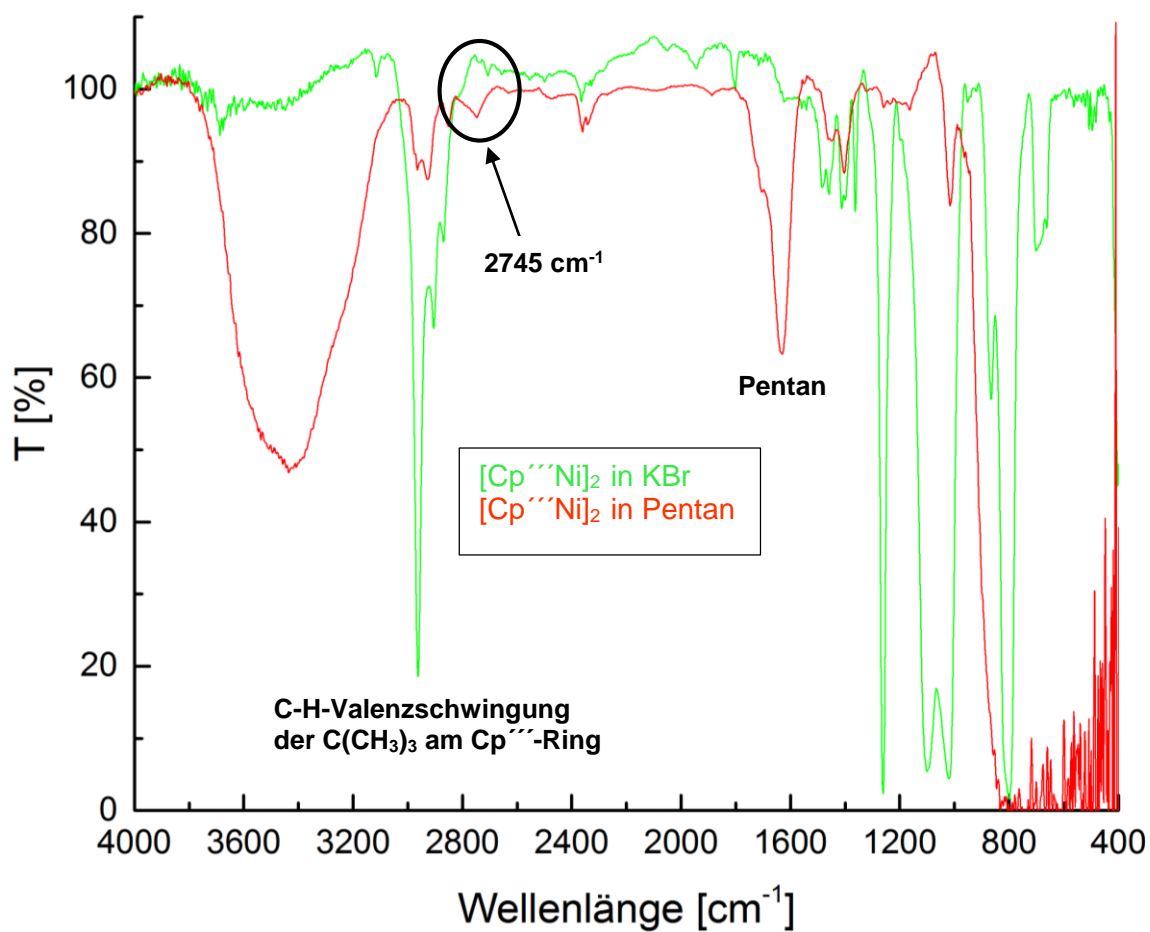


Abbildung 108: IR-Spektrum vom kristallinen $[\text{Cp}'''\text{Ni}]_2$ als KBr-Pressling (grüne Kurve) im Vergleich mit dem IR-Spektrum der gleichen Substanz in Pentanlösung (rote Kurve).

Das Vergleichspektrum vom kristallinen $[\text{Cp}'''\text{Ni}]_2$ als KBr-Pressling (grüne Kurve), $[\text{Cp}'''\text{Ni}]_2$ im absoluten Pentan (rote Kurve) und $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-OH})_2]_9$ (blaue Kurve) zeigt deutlich, dass die neu entstandene Absorptionsbande nicht zum Hydrolyseprodukt gehört und liegt in dem in der Literatur [134], [132], [130], [129], [128], [127] und [126] angegebenen Bereich (siehe Abbildung 109).

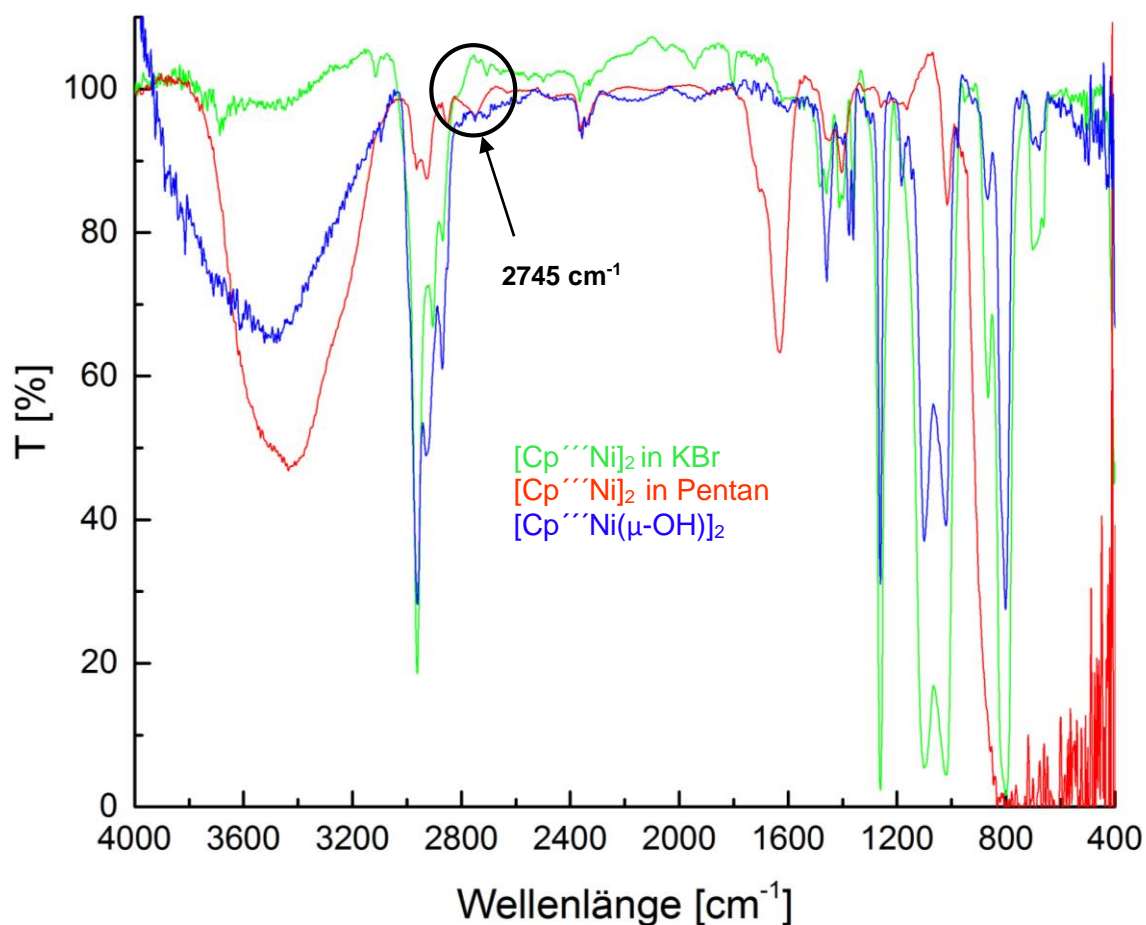
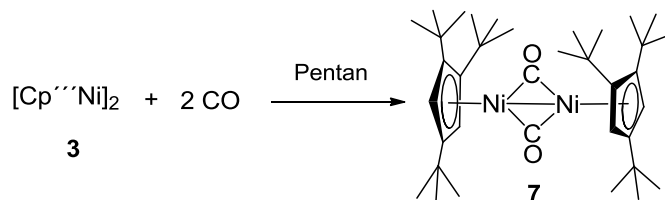


Abbildung 109: Das Vergleichsspektrum vom kristallinen $[\text{Cp}''\text{Ni}]_2$ als KBr-Pressling (grüne Kurve), $[\text{Cp}''\text{Ni}]_2$ in Pentan (rote Kurve) und $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$ 9 als KBr-Pressling (blaue Kurve).

So liefert die IR-Untersuchung einen Hinweis auf intramolekulare agostische Wechselwirkung im Dinickelocen **3**, die bei so einem reaktiven Molekül gut vorstellbar ist.

3.4.3 CO-Experiment mit dem 1,1', 2,2', 4,4'-Hexa(tert.-butyl)dinickelocen



Um die Entstehung des 1,1', 2,2', 4,4'-Hexa(tert.-butyl)dinickelocens **3** mit noch einer Folgreaktion zu belegen, wurde ein CO-Experiment in Pentan in einem Teflon-NMR-Röhrchen durchgeführt. Dazu wurden einige Kristalle aus dem Teer (enthält HCp'' **8** und kleine Menge des Dihydrids **1**) von dem vorherigen Experiment (siehe 3.4.2) verwendet. Die

Argon-Atmosphäre wurde gegen Kohlenstoffmonoxid ausgetauscht und die Reaktionslösung für 24 h stehen gelassen. Schon nach den ersten Minuten wurde eine signifikante Farbänderung nach pink-rot beobachtet. Das Pentan wurde entfernt, nach der Zugabe des C_6D_6 wurde sofort eine NMR-Untersuchung vorgenommen. Anschließend wurde das Produkt zurückgewonnen und IR-spektroskopisch untersucht.

3.4.3.1 1H - und ^{13}C - NMR-Spektren

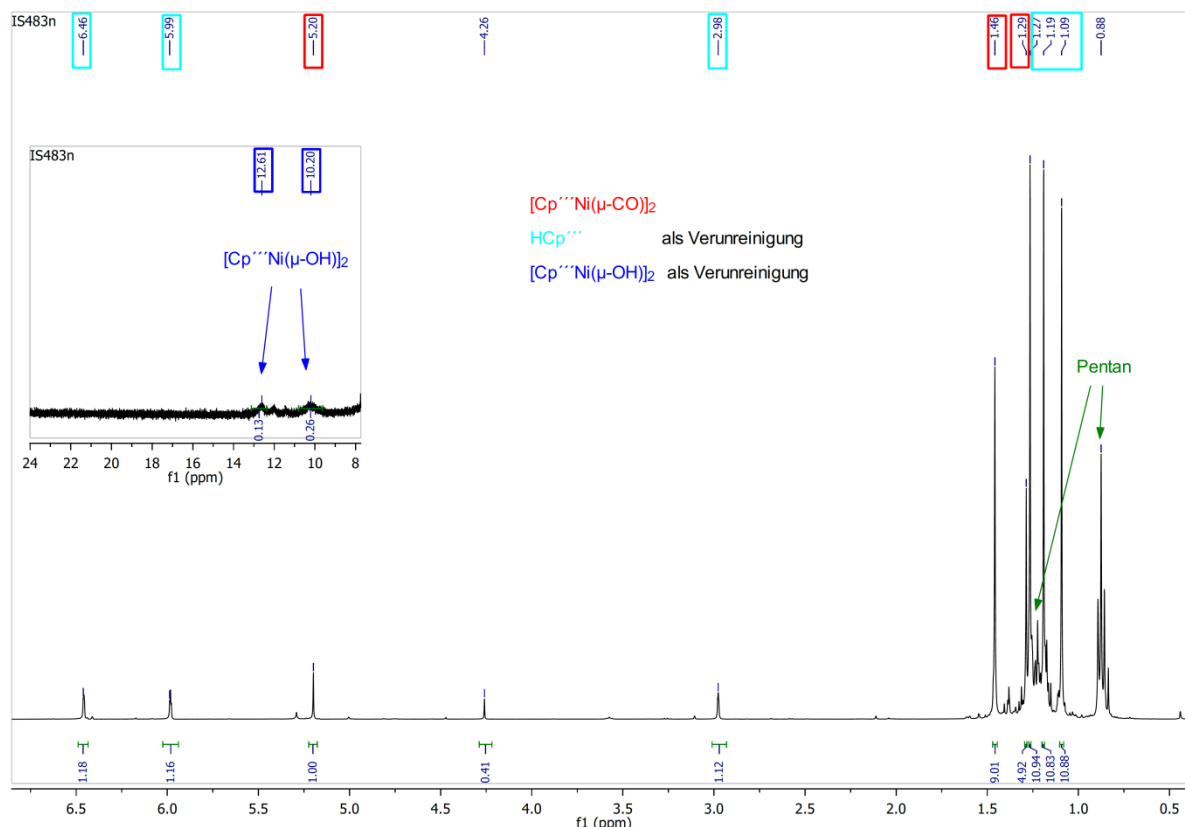


Abbildung 110: 1H -NMR-Spektrum von diamagnetischen $[Cp'''Ni(\mu-CO)]_2$ -Komplex 7.

Abbildung 110 zeigt das 1H -NMR-Spektrum des diamagnetischen $[Cp'''Ni(\mu-CO)]_2$ -Komplexes 7. Tabelle 47 zeigt die gemessenen Signale und die entsprechende Zuordnung vom Produkt 7 im Vergleich mit denen in der Literatur [35]. Im 1H -NMR-Spektrum von Komplex 7 wurden bei $\delta=1,46$ ppm und $\delta=1,29$ ppm die Signale der tert.-Butylgruppen am Cp''' -Ring und bei $\delta=5,20$ ppm die Ringprotonen der koordinierten Tri(tert.-butyl)cyclopentadienylliganden detektiert.

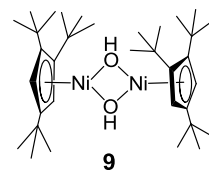
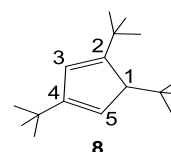
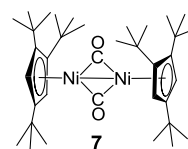
Die Spektren zeigen auch die Anwesenheit der bereits vorhandenen Verunreinigung mit 1,2,4-Tri(tert.-butyl)cyclopentadien 8 sowie die Pentanspuren im Reaktionsgemisch bzw. in der Glovebox-Atmosphäre. Da die 1H - und ^{13}C -NMR-Messung in einem Autosampler über

Nacht erfolgte, wurde eine kleine Menge des Hydroxo-Komplexes $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$ **9** mitdetektiert.

Die Signale des $\text{HCp}^{\text{'''}}$ **8** und des $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$ **9** werden hier nicht ausführlich diskutiert. Die Zuordnung der Signale und ein Vergleich mit der Literatur [94], [95] sind jedoch in Tabelle 47 zu finden.

Tabelle 47: Signalzuordnung im ^1H -NMR-Spektrum von **7** und **8**.

^1H -NMR		
$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ 7 in C_6D_6	Literaturwerte [35], in C_6D_6	Integral, Zuordnung
5,20 ppm	5,20 ppm	s, 4H, Ringproton
1,46 ppm	1,46 ppm	s, 36 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1,29 ppm	1,29 ppm	s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$\text{HCp}^{\text{'''}}$ 8 in C_6D_6	Literaturwerte [95] in CDCl_3	Integral, Zuordnung
6,49 ppm	6,28 ppm	dd, 1 H, Ringproton
5,99 ppm	5,82 ppm	“t”, 1 H, Ringproton
2,98 ppm	2,92 ppm	“t”, 1 H, Ringproton
1,27 ppm	1,25 ppm	s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1,19 ppm	1,12 ppm	s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1,09 ppm	1,05 ppm	s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$ 9 in C_6D_6	[33] und diese Arbeit	Integral, Zuordnung
10,20 ppm		br, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
12,61 ppm		br, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
---	in diesem Bereich erfolgte keine Mes- sung	$\mu\text{-OH}$
---		Ringproton



Etwas mehr Informationen liefert das ^{13}C -NMR-Spektrum. Die Ergebnisse der ^{13}C -NMR-Untersuchung des diamagnetischen $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ -Komplexes **7** (siehe Abbildung 111) sind im Einklang mit der oben gezeigten ^1H -NMR-Untersuchung.

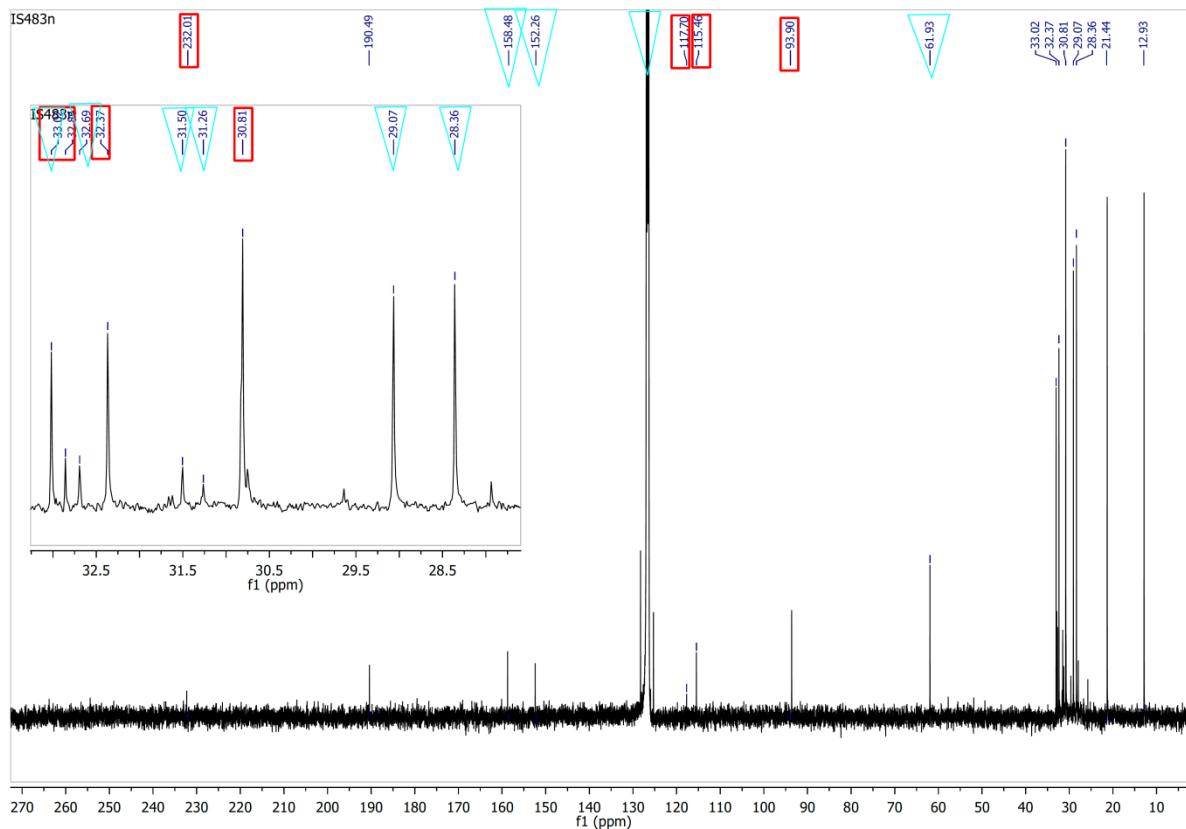
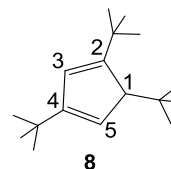
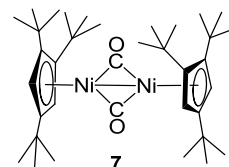


Abbildung 111: ^{13}C -NMR-Untersuchung des carbonylverbrückten Dimers $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ 7.

Tabelle 48 zeigt die NMR-Signale und deren Zuordnung im Literaturvergleich [35], [95] und [94], bei dem eine gute Übereinstimmung festgestellt wurde. Das Signal der CO-Brückenliganden wurde bei 232,0 ppm detektiert. Auch die Signale des Tri(tert.-butyl)cyclopentadienylliganden, sowie HCp'' -Verunreinigungen konnten zugeordnet werden.

Tabelle 48: Signalzuordnung im ^{13}C -NMR-Spektrum von 7 und 8.

^{13}C -NMR		
$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ 7 in C_6D_6	Literaturwerte [35] in C_6D_6	Integral, Zuordnung
232,01 ppm	233,0 ppm	s, CO
117,70 ppm	119,1 ppm	s, Ring, C^tBu
115,46 ppm	116,8 ppm	s, Ring, C^tBu
93,90 ppm	95,0 ppm	s, Ring, CH
33,02 ppm	33,7 ppm	s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
32,86 ppm	32,9 ppm	s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
32,37 ppm	32,2 ppm	s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
30,81 ppm	31,0 ppm	s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$\text{HCp}^{\text{***}}$ 8 in C_6D_6	Literaturwerte [95] in C_6D_6	Zuordnung
158,48 ppm	159,6 ppm	C1
Überlagerung mit C_6D_6	153,5 ppm	C3
152,26 ppm	129,2 ppm	C2
Überlagerung mit den Signalen von Produkt 7	126,2 ppm	C4
61,93 ppm	62,9 ppm	C5
Überlagerung mit den Signalen von Produkt 7	34,0 ppm (5)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ Ringposition
32,69 ppm	33,8 ppm (1)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ in Klammer
31,50 ppm	31,8 ppm (3)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ angegeben
31,26 ppm	32,0 ppm (1)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ Ringposition
29,07 ppm	30,3 ppm (3)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ in Klammer
28,36 ppm	29,6 ppm (5)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ angegeben



Fazit: Die NMR-Spektren des Reaktionsprodukts aus dem Dinickelocen 3 mit Kohlenmonoxid stimmen mit den Signalen des bekannten diamagnetischen Carbonylkomplexes $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ 7 überein.

3.4.3.2 IR-Untersuchung

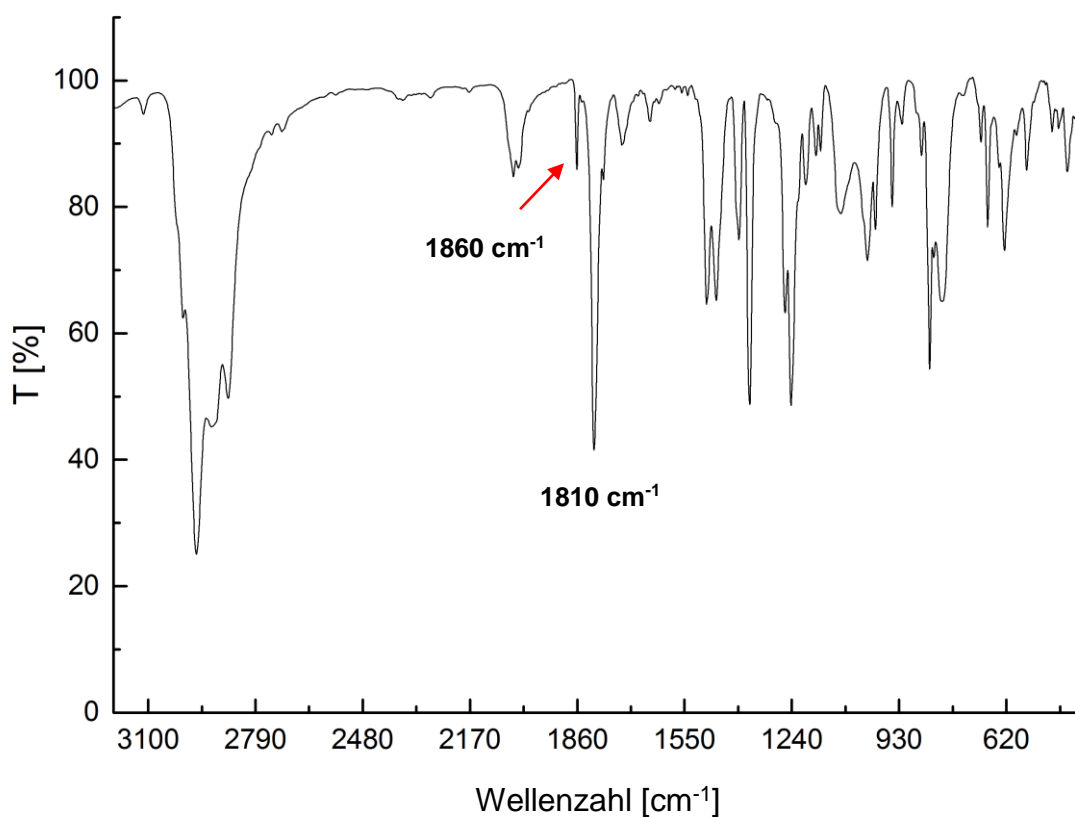


Abbildung 112: IR-Spektrum von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ 7.

Die IR-Untersuchung (siehe Abbildung 112) bestätigt die Entstehung des bekannten dimeren Carbonylkomplexes $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ 7. Das Infrarotspektrum zeigt die in der Literatur [35] beschriebenen symmetrischen und asymmetrischen CO-Valenzschwingungen bei $\bar{\nu}=1860\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ und $\bar{\nu}=1810\text{ cm}^{-1}(\text{s})$.

Fazit: Dieser experimentelle Befund zeigt das Entstehen des bekannten dimeren Carbonylkomplexes $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ 7 und bestätigt die Identität des Dinickelocens 3 wie dies von F. Zimmer postuliert worden war [33]. Das CO-Experiment mit dem Dihydrid 1 zeigte auch eine Reaktion mit dem Kohlenstoffmonoxid (siehe Kapitel 3.3.2).

3.4.4 Zuordnung der NMR-Signale

Tabelle 49: Zuordnung der NMR-Signale bei den Reaktionen mit $[(Cp''Ni(\mu-Br))_2]$ 2.

	Verschiebung ppm	Zuordnung	Farbe	erhalten von
$[(Cp''Ni(\mu-Br))_2]$ 2	20,3 27,0 -303,4 bis 306,7	br, 36 H, $C(CH_3)_3$ br, 18 H, $C(CH_3)_3$ s, 4 H, Cp-Ring-H [33]	rotbraun	F. Zimmer [33]
$[Cp''Ni(\mu-H)]_2$ 1	11,1 14,7 74,9 -153,9	br, 36 H, $C(CH_3)_3$ br, 18 H, $C(CH_3)_3$ s, 2 H, ($\mu-H$) s, 4 H, Cp-Ring-H [33]	dunkelbraun	F. Zimmer [33]
$[Cp''Ni]_2$ 3	16,8 22,2 -141,3	br, 36 H, $C(CH_3)_3$ br, 18 H, $C(CH_3)_3$ s, 4 H, Cp-Ring-H	olivgrün	diese Arbeit
$[(Cp''Ni)_2(\mu-H)(\mu-Br)]_2$ 5	20,1 26,7 -8,0 vermutlich -12,9 schwach -14,6 schwach -21,6 schwach -29,1 schwach -42,2 schwach -240,9 oder -244,9	br, 36H, $C(CH_3)_3$ br, 18H, $C(CH_3)_3$ s, 1 H, ($\mu-H$) s, 4 H, Cp-Ring-H	unbekannt, wurde nicht isoliert	diese Arbeit
$[Cp_2''Ni]$ 4	10,00 12,47 nicht angegeben	br, x H, $C(CH_3)_3$ br, x H, $C(CH_3)_3$ 4 H, Cp-Ring-H	grün	D. Saurenz [32]
$[Cp''Ni(\mu-OH)]_2$ 9	10,3 12,9 -230,3 bis -239,2 oder -254,9	br, 36 H, $C(CH_3)_3$ br, 18 H, $C(CH_3)_3$ s, 4 H, Cp-Ring-H	gelb	F. Zimmer [33] und diese Arbeit

3.4.5 Orientierende Versuche mit dem $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ -Komplex

Nach dem erfolgreich durchgeführten orientierenden Versuch mit $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ (siehe Kapitel 3.1.11) wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei mehrstufige Experimente mit dem $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ -Komplex 2 durchgeführt.

In der ersten Stufe wurde das $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ 2 mit Na_3Sb_7 in THF umgesetzt. Das isolierte Rohgemisch, welches nach zwei Wochen ca. 0,87 Dihydrid 1 und ca. 0,13 Dinickelocen 3 enthielt, wurde in zwei Teile getrennt und je anders behandelt (siehe Orientierender Versuch Nr. 1 in Kapitel 3.4.5.1 und Orientierender Versuch Nr. 2 in Kapitel 3.4.5.2). Das Stoffmengenverhältnis wird als Molenbruch angegeben.

3.4.5.1 Orientierender Versuch Nr. 1 mit dem $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ -Komplex

Bei dem orientierenden Versuch Nr. 1 wurde das rohe Produktgemisch aus der Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ 2 mit Na_3Sb_7 in THF, welches einen Stoffmengenanteil von ca. 90 % Dihydrid 1 enthielt, für 85 Minuten mit $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ 2 in THF gerührt. Danach wurde zu diesem Reaktionsgemisch Natriumhydrid zugegeben, 9 h lang gerührt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Bei dieser Reaktion wurde das Vorliegen der Ausgangsverbindung und die Entstehung von vier Produkten im Reaktionsgemisch detektiert, eins davon ist unbekannt (siehe Abbildung 113 und Anhang B10). Da im Rahmen dieser Arbeit die Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ 2 nicht mehr vollständig untersucht werden konnte, war es an dieser Stelle nicht möglich, den als „Neu 3“ bezeichneten Komplex zu identifizieren.

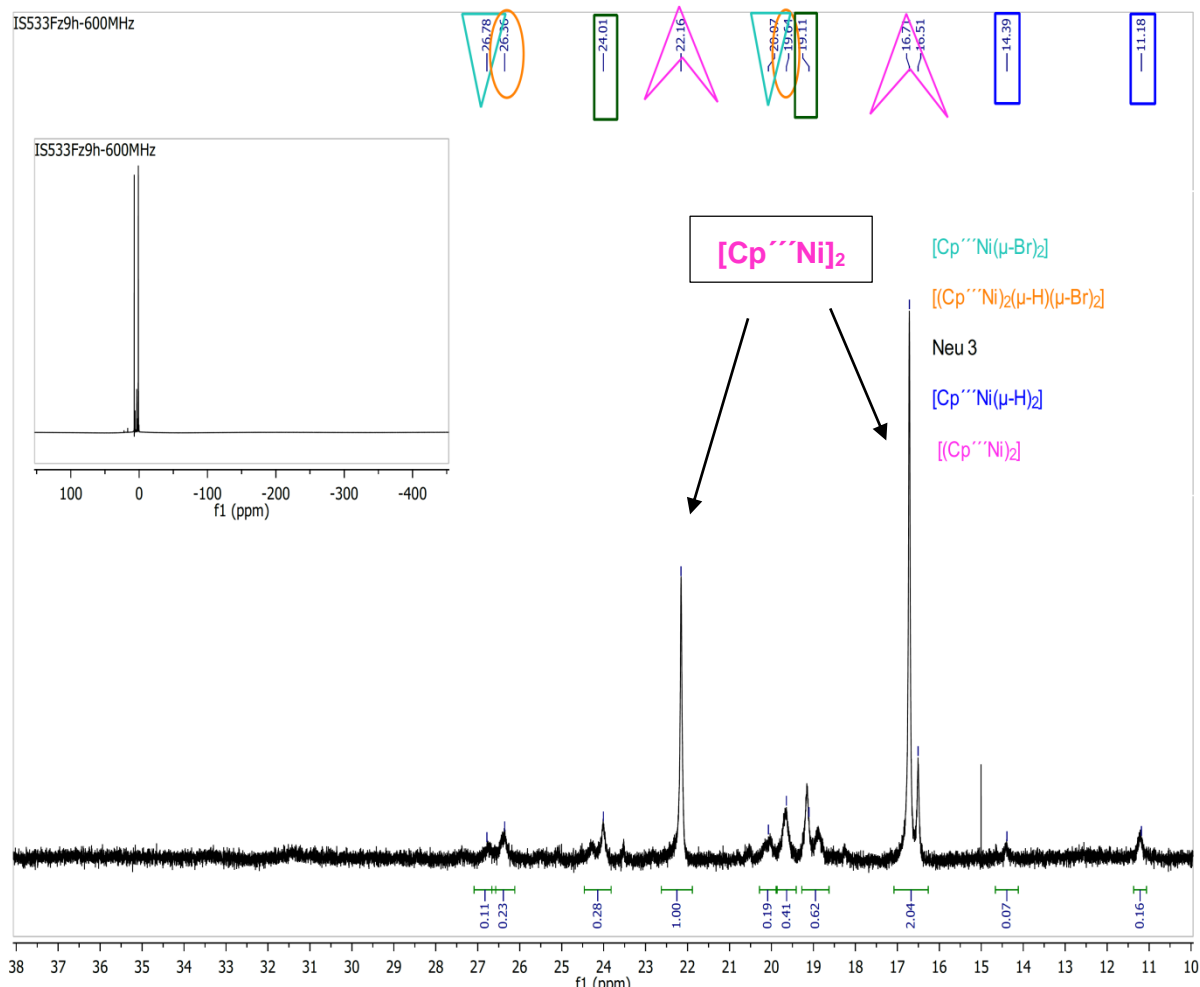


Abbildung 113: ^1H -NMR-Spektrum vom orientierenden Versuch Nr. 1 mit $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ -Komplex.

Im Bereich von +150 ppm bis -450 ppm wurden während der NMR-Messung gar keine Signale der Ringprotonen detektiert. Da die Probe stark paramagnetisch war, hätte eine höhere Konzentration die Shirmprozedur auch unmöglich gemacht. Erfahrungsgemäß hindert diese Tatsache nicht die Messung im Bereich +40 ppm bis -10 ppm, weshalb die Detektion der Signale in diesem Bereich gelang.

Aufgrund der groben Integralabschätzung von Signalen im NMR-Spektrum wurde die relative Stoffmengenkonzentration in Prozent ausgerechnet (siehe Tabelle 50).

Tabelle 50: Reaktionsablauf des orientierenden Versuchs Nr. 1 mit $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$

	Relative Stoffmengenkonzentration in % laut $^1\text{H-NMR}$					
Zeit/ h	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ 2	$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ 5	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}]_2$ 3	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ 1	$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})]\text{Na}^+$	Neu 3 4
1,4	Rühren in THF					
	anschließende Zugabe von NaH und 9 h Rühren					
10,4	6%	12%	61%	4%	Signale nicht bekannt	17%

Das Experiment zeigte, dass der Anteil des gewünschten Dinickelocens 3 im Reaktionsgemisch schon nach neuen Stunden ca. 61 % betrug. Außerdem befanden sich im Reaktionsgemisch ca. 12 % von Zweikernkomplex $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ 5. Während dieses Experimentes war es möglich, den Anteil des Dihydrids 1 im Reaktionsgemisch niedrig zu halten und im Vergleich zu den in Kapitel 3.3.1 und 3.3.3 beschriebenen Versuchen auf ca. 4 % zu reduzieren. Da im Reaktionsgemisch noch ca. 6 % des Bromid-Eduktes 2 vorlag, gibt es eine gute Chance, die Ausgangsverbindungen über die Bromido-Hydrido-verbrückte Zwischenstufe 5 durch die Optimierung der Reaktionszeit in das Dinickelocen 3 überzuführen, und damit die Ausbeute des gewünschten Produktes 3 weiter zu erhöhen. Unerwartet entstand während der Reaktion im Gemisch kein Nickelocen als Nebenprodukt im Vergleich zur analogen Umsetzung mit $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ 11 (siehe 3.1.11).

Die Ergebnisse des orientierenden Versuches Nr.1 mit $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ 2 sind mit dem in Kapitel 3.1.11 beschriebenen orientierenden Versuch mit $[(^4\text{CpNi})(\mu\text{-Br})_2]$ 11 vergleichbar. Nach umfangreichen Untersuchungen gelang es schließlich, eine optimale Methode zur Herstellung des Dinickelocens zu finden und dessen Anteil im Reaktionsgemisch auf 61 % zu erhöhen. Durch Optimierung der Reaktionszeit könnte der Anteil des $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}]_2$ 3 bei dem oben beschriebenen Experiment bis min 77 % erhöht werden. Weitere Untersuchungen sind hier notwendig, um den unbekannten Komplex „Neu 3“ zu charakterisieren und die Reaktion weiter zu optimieren.

3.4.5.2 Orientierender Versuch Nr. 2 mit dem $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ -Komplex

Um eine zusätzliche Bestätigung für den im Kapitel 3.1.10, 3.1.11 beschriebenen Verlauf der neuen Reaktion zur Herstellung des Dinickelocens zu gewinnen, wurde das oben genannte Experiment Nr. 1 etwas verändert. Dabei wurde Dihydrid 1 gleichzeitig mit $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ 2 und Natriumhydrid in THF zusammengemührt. Auf diese Weise wurde in Kapitel 3.1.10 das Bromid-Hydrid 11 nach 2,2 h zwischen +10 und +15 °C in einem Anteil von 0,6 erhalten. In

verschiedenen Zeitintervallen wurden Proben entnommen, die anschließend NMR-spektroskopisch untersucht wurden.

Um eine Übersicht über den Verlauf der Reaktion zu gewinnen, wurde mit Hilfe der ungefähren Integralabschätzung der Produktsignale in den NMR-Spektren (siehe Tabelle 51 und Anhang B11) und der Reaktionszeiten ein grobes Diagramm über den Reaktionsverlauf erstellt (siehe Abbildung 114).

Tabelle 51: Reaktionsablauf des orientierenden Versuchs Nr. 2 mit dem $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$, bei dem Dibromid **2**, Dihydrid **1** und Natriumhydrid gleichzeitig in THF aufgenommen und gerührt wurden.

Zeit/h	Relative Stoffmengenkonzentration in % laut ^1H -NMR					
	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}]_2$	$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$	$[\text{Cp}^{\text{***}}_2\text{Ni}]$	$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})]^+\text{Na}^+$
0,1	7	22	44	15	12	Signale nicht bekannt
1	0	56	28	Spur <0,1	16	Signale nicht bekannt
1,5		83	0	0	17	Signale nicht bekannt
2		83			17	Signale nicht bekannt
3,5		83			17	Signale nicht bekannt
24		83			17	Signale nicht bekannt

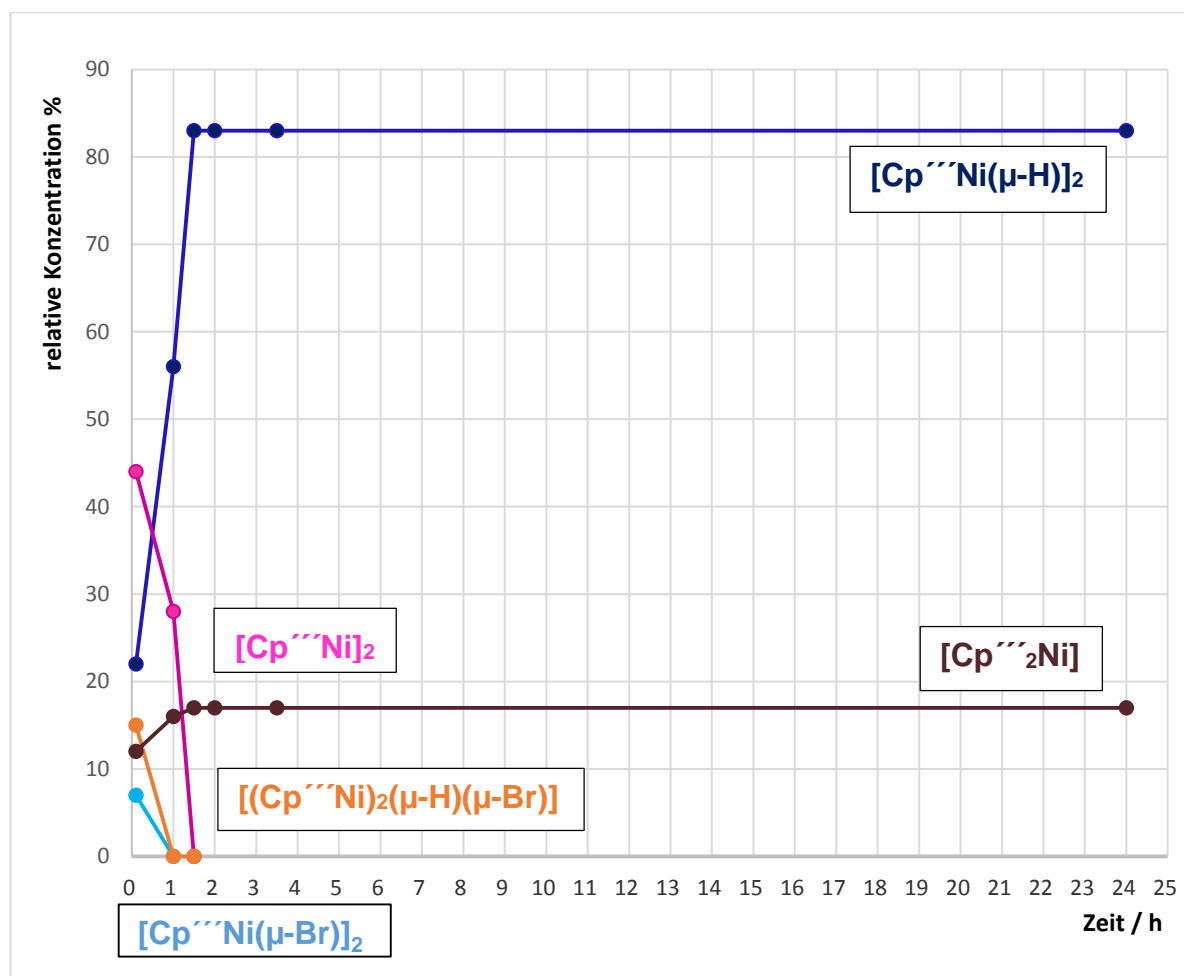


Abbildung 114: Orientierender Versuch Nr. 2: $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ -Komplex wurde mit $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ (1:1) und NaH (3,2) bei RT 24 h zusammengerührt.

Orientierender Versuch Nr. 2 zeigte, dass bei der sofortigen Zugabe des Natriumhydrids zu den Ausgangsverbindungen 1 und 2, die Reduktion überraschend schnell verlief. Schon wenige Minuten nach dem Start befand sich nur noch ca. 7 % des $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ 2 im Reaktionsgemisch. Die relative Konzentration des Dihydrids 1 betrug ca. 22% und der des Dinickelocens 3 ca. 44 %. Die relative Konzentration der Hydrido-Bromido-verbrückte Zwischenstufe 5 betrug 15 %. Jedoch entstanden im Reaktionsgemisch ca. 12 % des Hexa(tert.-butyl)nickelocens $[\text{Cp}_2''\text{Ni}]$ 4. Nach 1h wurden nur noch 28 % Dinickelocen 3 und 56% Dihydrid 1 neben Spuren des Bromid-Hydrids $[(\text{Cp}''\text{Ni})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ 5 gefunden, während der Anteil des Hexa(tert.-butyl)nickelocens 4 auf 16% angestiegen war. Schon nach 1,5 Stunden wurde kein Dinickelocen $[\text{Cp}''\text{Ni}]_2$ 3, sondern ca. 83% Dihydrid $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ 1 detektiert. Danach wurden keine weiteren Veränderungen der Zusammensetzung festgestellt.

Bei dem Vergleich zwischen dem orientierenden Versuch Nr. 2 und dem Experiment von der ^4Cp -Ausgangsverbindung (siehe Kapitel 3.1.10) wurde beobachtet, dass die Reaktionsge-

schwindigkeit dieser Reaktionen auch sehr stark temperaturabhängig ist. Im Fall von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ **2** wurde die Reaktion bei RT durchgeführt. Sie hat sich sehr schnell entwickelt und ist zügig abgelaufen. Ein Vorteil war hierbei nicht zu erkennen, da bei dem Experiment Hexa(tert.-butyl)nickelocen **4** als Nebenprodukt detektiert wurde. Im Gegensatz dazu wurde Octaisopropylnickelocen **16** bei der Reaktion mit $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** nach 2,2 Stunden zwischen +10 und +15 °C nicht gefunden (siehe 3.1.10). Bei niedrigerer Temperatur könnte vermutlich die Entstehung des Alkylnickelocens **16** unterdrückt und der allgemeine Reaktionsverlauf verlangsamt werden. Mit diesen Maßnahmen besteht die Chance, aus dieser Prozedur einen hohen Anteil des Dinickelocens **3** zu gewinnen. Hier sind zusätzliche Untersuchungen empfehlenswert. Das oben genannte Experiment sollte zwischen +10 und +15 °C wiederholt werden, um das synthetische Potential dieser Variante besser beurteilen zu können. Nach dem aktuellen Forschungsstand dieser Arbeit lieferte der orientierende Versuch Nr. 1 bessere Ergebnisse.

3.4.5.3 Orientierende Versuche mit dem $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ -Komplex **1**

Durch die Zugabe einer katalytischen Menge Natriumbromid zum $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1** wurde getestet, ob die Bromid-Ionen auf den Nickel-Komplex übertragen werden können. Außerdem wurde die Eignung des Dihydrids **1** als Edukt für die Herstellung des Dinickelocens $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}]_2$ **3** untersucht, indem Natriumhydrid in Anwesenheit einer katalytischen Menge Natriumbromid zum $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1** gegeben wurde.

Dafür wurden zwei folgende orientierende Versuche durchgeführt.

Im ersten Fall (3.4.5.3-1) wurde Dihydrid **1** mit festem, trockenem, feinpulvrigen Natriumbromid (1 : 0,2) bei RT 9 h lang gerührt.

Im zweiten Fall (3.4.5.3-2) wurde das $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1** mit Natriumhydrid und Natriumbromid (1: 3,2 : 0,2) in THF 9 h bei RT gerührt.

Beide Experimente lieferten nach der Aufarbeitung bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung (siehe Anhang B8) gleiche Ergebnisse: Während diesen Reaktionen entstanden nach 9 h je ca. 1,5 % des Dinickelocens **3** und der Hydrido-Bromido-verbrückten Zwischenstufe **5**.

Tabelle 52 zeigt den Anteil der entstandenen Produkte, vor allem $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **4** und $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}]_2$ **3**, in den entsprechenden Reaktionsgemischen.

Tabelle 52: Reaktionsablauf des orientierenden Versuchs $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$.

Experiment in THF bei RT	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}]_2$	$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$	$[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})(\mu\text{-H})]_2$	unbekannte Produkte
-----------------------------	---------------------------------------	----------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------	------------------------

		3	5	1	
3.4.5.3-1 9 h	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})_2] + \text{NaBr}$ (1 : 0,2)	1,5 %	1,5 %	93 %	4 %
3.4.5.3-2 9 h	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})_2] + \text{NaH} + \text{NaBr}$ (1 : 3,2 : 0,2)	1,9 %	0,9 %	93 %	5 %
3.1.5.2 9 h	$[\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2] + \text{NaH}$ (1 : 3,2)	2%	-	98 %	-

Bei diesen Untersuchungen zeigte Natriumbromid keine katalytischen Eigenschaften. Die Bildung nachweisbarer Mengen an Dinickelocen 3 und Bromid-Hydrid-Komplex 5 belegt jedoch eine Reaktion.

Das durch den Hydrid/Bromid-Austausch gebildete Natriumhydrid (siehe 3.4.5.3-1) fungierte als Reduktionsmittel. So könnten allein durch die Anwesenheit des Natriumbromids aus dem Nickelhydrid-Dimer 1 das Dinickelocen 3 und Wasserstoff entstehen.

Beide Experimente (3.4.5.3-1 und 3.4.5.3-2) weisen darauf hin, dass das Natriumbromid tatsächlich in der Lage ist, Bromid-Ionen auf Nickel-Komplex zu übertragen, so dass aus $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ 1 über Hydrido-Bromido-verbrückte Zwischenstufe 5 durch Reduktion mit Natriumhydrid der Dinickelocen-Komplex 3 entsteht.

Da das Natriumbromid nur in katalytischen Mengen eingesetzt wurde und nur schwer in THF löslich ist, ist es schwierig eine Aussage zu machen, ob äquivalente Menge des Natriumbromids und längere Reaktionszeit eine Verbesserung der Ausbeute von 3 bringen würde. Zusätzliche Untersuchungen sind hier notwendig.

3.4.5.4 Orientierende Versuche mit dem $\text{Na}(\text{DB-18-K-6})^+\text{Br}^-$

Die Tatsache, dass das Natriumbromid in der Lage war, die Bromid-Ionen auf das Dihydrid zu übertragen (siehe 3.4.5.3), war ein Anlass für die Durchführung des nächsten orientierenden Versuchs. Dabei wurde überlegt, dass mit einem cyclischen Kronenether Dibenzo-18-Krone-6 und dem Natriumbromid eine viel höhere Bromid-Ionenkonzentration in Pentan erreicht werden kann. So wurde $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ 2 mit dem Na_3Sb_7 in der Anwesenheit vom Dibenzo-18-Krone-6 (2 : 2 : 1) innerhalb von 7 d reduziert. Dabei wurde in den letzten 24 Stunden das Ultraschallbad angewendet.

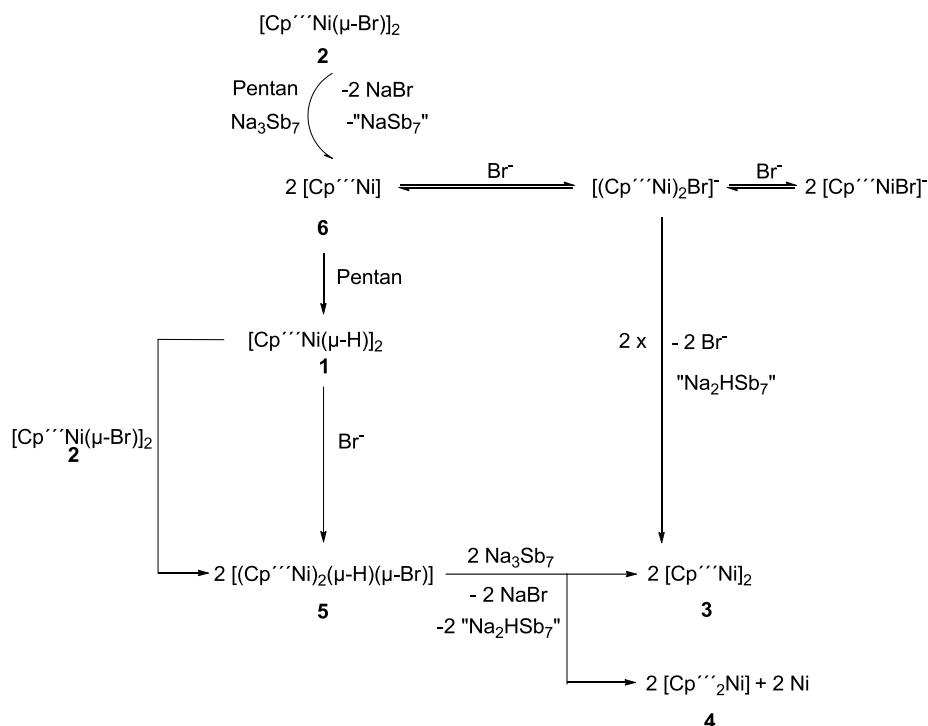
Nach der Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch untersucht (siehe Anhang B9). Dabei stellte sich heraus, dass in der Anwesenheit des Dibenzo-18-Krone-6-Ethers die Reduktion viel langsamer verläuft (vergleiche mit Kapitel 3.3.3.1 und 3.1.2). Überraschenderweise enthielt das Produktgemisch in diesem Fall nur noch 1 % Dihyd-

rid 1 (siehe Tabelle 53). Der Anteil des Dinickelocens erreichte 38% und der Anteil der Hydrido-Bromido-verbrückten Zwischenstufe 5 ca. 33 %. Nicht überraschend ist die Abwesenheit des 1,1',2,2',4,4'-Hexa(tert.-butyl)dinickelocens 4 (siehe 3.4.5.1). Bereits zuvor war aufgefallen, dass eine hohe Konzentration an $[(Cp''Ni)_2(\mu-H)(\mu-Br)]$ 5 mit einem günstigen Reaktionsverlauf einherging. Vermutlich trägt eine höhere Bromid-Ionenkonzentration dazu bei, das $[Cp''Ni]$ -Fragment zu stabilisieren. Hierfür kommen anionische Bromido-Komplexe wie $[Cp''NiBr]^-$ oder $[(Cp''Ni)_2Br]^-$ in Frage.

Tabelle 53: Orientierende Versuch mit dem $Na(DB-18-K-6)+Br$

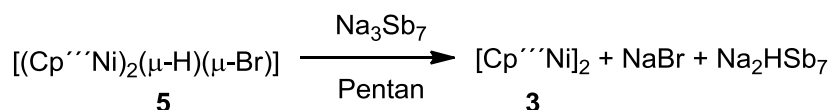
Experiment in Pentan bei RT			$[Cp''Ni]_2$ 3	$[(Cp''Ni)_2(\mu-H)(\mu-Br)]$ 5	$[(Cp''Ni)(\mu-H)]_2$ 1	HCp''	$[Cp''Ni(\mu-Br)]_2$ 2
3.4.5.4	$[Cp''Ni(\mu-Br)]_2$	2 :					
7 d	+ Na_3Sb_7	2 :	38 %	33 %	1 %	14 %	14 %
	+ DB-18-K-6	1					
3.3.3.1	$[Cp''Ni(\mu-Br)]_2$	2 :					
14 d	+ Na_3Sb_7	2	12 %	-	86 %	2 %	-

Das Experiment bestätigt die in Kapitel 3.4.5.3 erhaltenen Hinweise bezüglich der Übertragung der Bromid-Ionen auf Nickel-Komplex. Aufgrund dieser Überlegungen wurde eine Hypothese erstellt (siehe Schema 17).



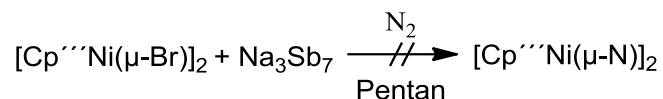
Schema 19: Hypothese der Reduktion von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Na_3Sb_7 in der Anwesenheit des DB-18-K-6-Ethers.

Von einer Seite entsteht bei der Zugabe von Na_3Sb_7 zu dem Edukt $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ 2 vermutlich die monomere Zwischenstufe $[\text{Cp}'''\text{Ni}]$ 6. Diese reaktive Zwischenstufe, die durch Reaktion mit Pentan in das Dihydrid-Hauptprodukt übergeht, könnte in Anwesenheit einer hohen Bromid-Ionenkonzentration als anionischer Komplex $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2\text{Br}]^-$ oder auch als $[\text{Cp}'''\text{NiBr}]^-$ stabilisiert werden und reagiert in diesem Zustand nicht mit Pentan. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, liegt weiterhin ein Teil des reduzierten Materials als reaktive Zwischenstufe $[\text{Cp}'''\text{Ni}]$ vor. $[\text{Cp}'''\text{Ni}]$ 6 ist sehr reaktiv und kann mit dem Pentan das Dihydrid 1 (siehe 3.1.2.5) bilden. Das besser als Natriumbromid in Pentan lösliche $\text{Na}(\text{DB-18-K-6})^+\text{Br}^-$ liefert einen großen Nachschub der Bromid-Ionen im Reaktionsgemisch, so dass diese mit dem Dihydrid zum $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ 5 reagieren. Dieses stellt eine gute Dinickelocen-Quelle dar (vergleiche mit Kapitel 3.1.11.1):



3.4.6 Reduktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ mit Na_3Sb_7 in Pentan unter Stickstoff

Durch die Reduktion des $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}]_2$ -Komplexes mit Na_3Sb_7 in Pentan in Gegenwart von Stickstoff erhielt Daniel Weismann [36] einen intensiv grünen, paramagnetischen Nitrido-Komplex, der noch nicht vollständig charakterisiert werden konnte. Jedoch ist dieser Komplex in der Lage, mit elementarem Wasserstoff hochreaktive Amide zu bilden und ein Alkyl-H-Atom gegen eine Aminogruppe auszutauschen.

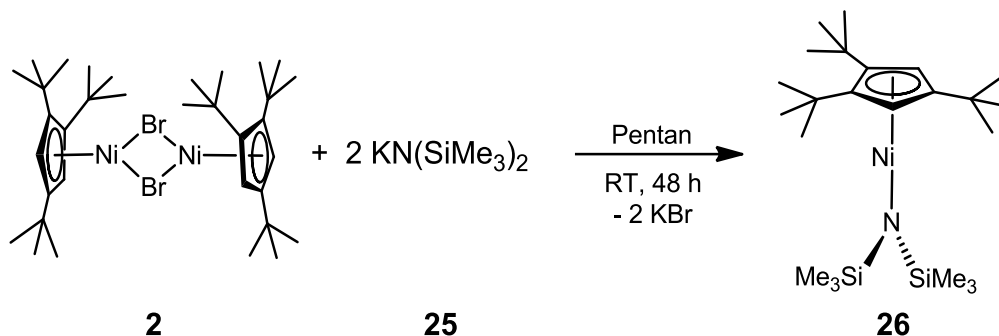


Das Experiment zeigte, dass bei der Reduktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ mit Na_3Sb_7 in Pentan unter Stickstoffatmosphäre sich kein Distickstoffkomplex bildete. Hinweise dafür gaben CHN-Analyse, NMR-spektroskopische- und ESI-MS-Untersuchungen.

3.5 Alkylcyclopentadienylnickel(II)-Komplexe mit N- und O-Donorliganden.

3.5.1 Darstellung von

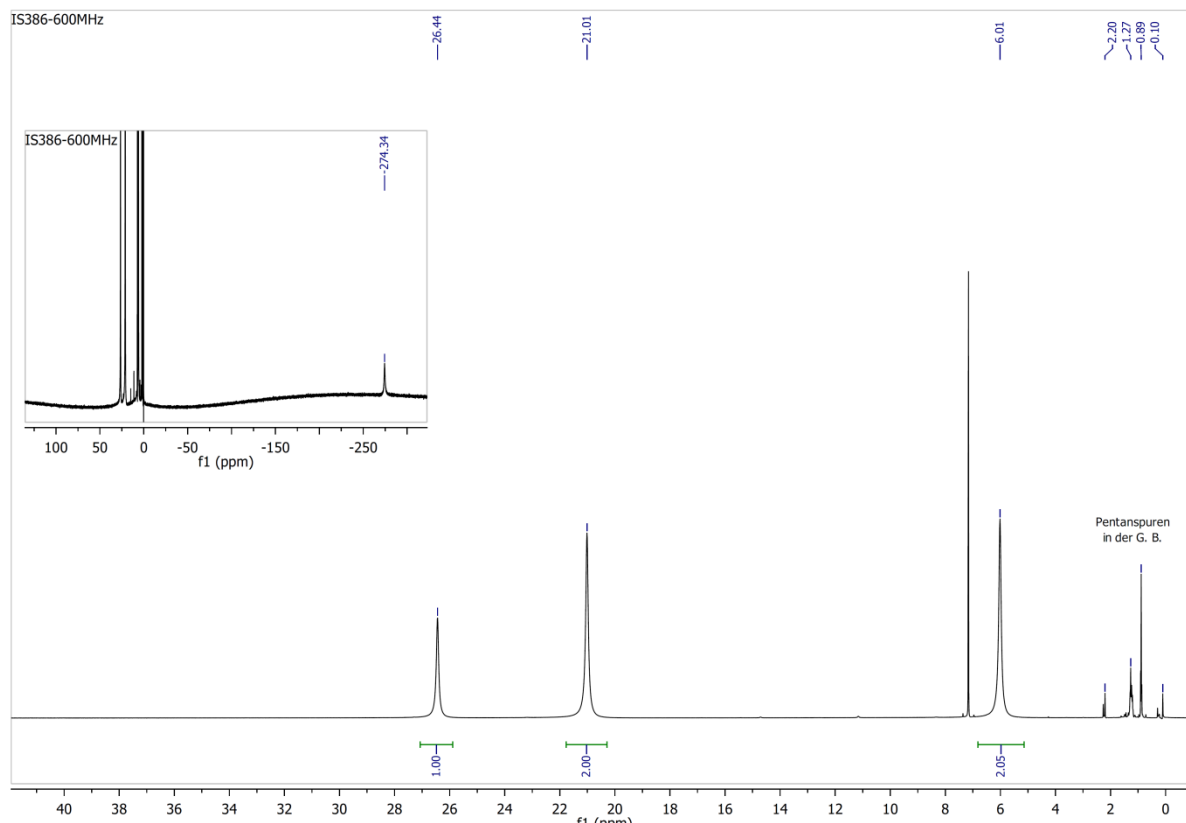
[Bis(trimethylsilyl)amido](η^5 -tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel(II)



Siemeling et al. [135] beschreiben und charakterisieren röntgenographisch einen diamagnetischen [Bis(trimethylsilyl)amido](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-eisen(II)-Komplex mit „Pogo-Stick“ Struktur, der ausgehend von Kalium-bis(trimethylsilyl)amid, FeCl_2 und Cp^*Li in THF in einer Eintopfreaktion erhalten wurde.

In ähnlicher Weise, jedoch aus reinem $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ **2** und zwei Äquivalenten $\text{KN(SiMe}_3)_2$ **25** bzw. $\text{NaN(SiMe}_3)_2$ **24** wurde nach 48 Stunden bei RT in Pentan der grün-braune mikrokristalline Komplex Bis(trimethylsilyl)amido(η^5 -tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel(II) **26** in sehr guter Reinheit gewonnen. Die Verbindung **26** ist in Pentan sehr gut löslich und luftempfindlich. Nach ca. 1-2 Sekunden an der Luft geht sie kaputt und wird braun. Die Ausbeute von **26** bei der Reaktion mit $\text{KN(SiMe}_3)_2$ **25** beträgt ca. 93 % und von pentanunlöslichem $\text{NaN(SiMe}_3)_2$ **24** ca. 86 %. Die Verbindung **26** ist sehr temperaturempfindlich. Die Zersetzungstemperatur beträgt ca. 45° C. Mehrere Kristallisationsansätze bei +3° C und in der Glovebox bei RT aus Pentan und Hexamethyldisiloxan hatten keinen Erfolg gebracht, da die grün-braunen Kristalle schichtweise verwachsen und damit nicht RSA-tauglich waren.

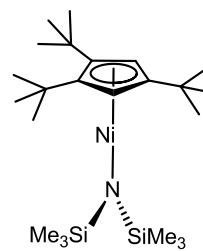
Die nachfolgende Charakterisierung von Verbindung **26** sowie Folgeversuche (siehe Kapitel 3.5.2-3.5.4) beweisen die Entstehung des $[\text{Cp}'''\text{NiN(SiMe}_3)_2]$ **26**. Der Komplex $[\text{Cp}'''\text{NiN(SiMe}_3)_2]$ **26** ist eine exzellente Ausgangsverbindung für die Synthesen der Alkylcyclopentadienylnickel(II)-Komplexe mit der protonierten Form monoanionischer O- oder N-Donorliganden. Die Silylamid-Gruppe fungiert als Base und koordiniert neue Liganden durch Protonenabspaltung aus geeigneten Vorstufen.

3.5.1.1 ^1H -NMR-SpektrumAbbildung 115: ^1H -NMR-Spektrum von **26**.

Das Protonenspektrum von **26** zeigt den paramagnetischen Charakter des Komplexes $[\text{Cp}'''\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (siehe Abbildung 115). So erscheint das Signal der Ringprotonen des Cyclopentadiens bei -274,3 ppm. Die Signale der tert.-Butylgruppen sind stark verbreitert und liegen im Bereich von 26,4 ppm und 21,0 ppm. Die Protonen der Bis(trimethylsilyl)amido-Gruppe wurden bei 6,0 ppm detektiert (siehe Tabelle 54).

Tabelle 54: Signalzuordnung im NMR-Spektrum von $[\text{Cp}'''\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ **26**.

Verschiebung, ppm	Halbwertsbreite, Hz	Zuordnung
26,4	33	br, 9H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
21,0	41	br, 18H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
6,0	34	br, 18H, CH_3
-274,3	21	s, 2H, Ringprotonen

**26**

Das ^1H NMR-Spektrum von **26** bestätigt die Bildung des $[\text{Cp}'''\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Komplexes.

3.5.1.2 IR-Untersuchung

M. Rannenberg et al. [136] beschreiben sehr umfangreich die Charakterisierung verschiedener Komplexe $\text{Me}_n\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_{3-n}$, wobei $n=0-3$ und $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ sowie die Zuordnung der entsprechenden Banden im IR-Spektrum. Bei diesen Komplexen sind asymmetrische $\nu_a \text{Si}_2\text{N}$ -Valenzschwingungen sehr stark ausgeprägt. Je nach Ligand und Metall liegen sie zwischen $906-970 \text{ cm}^{-1}$. Die zugehörige symmetrische Bewegung ist nicht festzulegen, da sie in den Bereich der sehr intensiven und diffusen CH_3 -rocking-Schwingungen fällt. Diese Schwingung ist aber stark mit der M-N-Valenz- sowie der SiC_3 -Deformationsbewegung gekoppelt, so dass die letztgenannten zwischen 340 cm^{-1} und 420 cm^{-1} auftretenden Modi im beträchtlichen Umfang auch durch die symmetrische Si_2N -Schwingung geprägt sind. Die CH_3 -rocking-Schwingungen bei z. B. von ihm untersuchten Zinn-Komplexen liegen im Bereich von ca. 860 cm^{-1} [136].

Abbildung 116 zeigt das Infrarotspektrum von $[\text{Cp}'''\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ **26**.

Die Methode der IR-Spektrenaufnahme ist im Kapitel 3.1.1.3 genau erläutert.

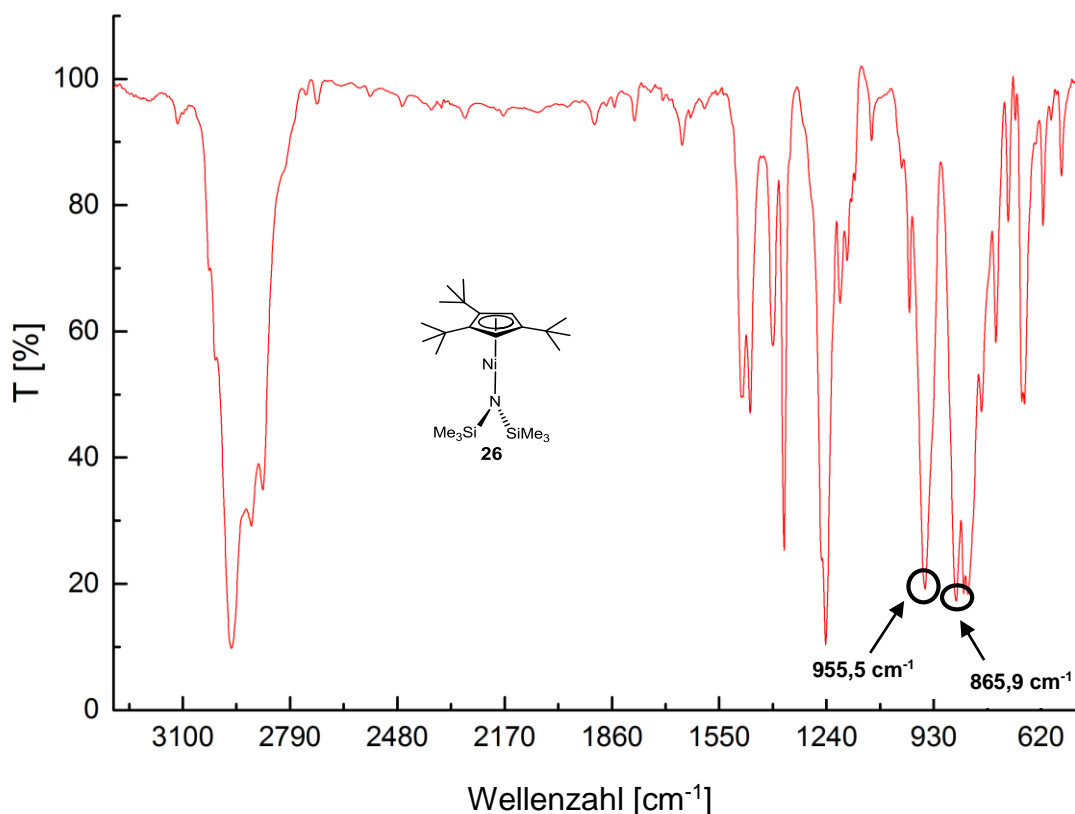


Abbildung 116: IR Spektrum von **26** in KBr. Charakteristische sehr starke asymmetrische Si_2N -Valenz- und $(\text{CH}_3)\text{Si}$ -rocking-Schwingungsbanden sind markiert.

Im Vergleich zum IR-Spektrum vom Edukt $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ **2** (das Spektrum wird ausführlich im Kapitel 3.1.1.4 diskutiert) werden leichte Bandenverschiebung der C-H-Valenzschwingungen der tert.-Butylgruppen am Cp-Ring, C=C-Valenzschwingungen des Cp-Ringes und C-H-Deformationsschwingungen (out of plane) von zwei isolierten Protonen (1,2,4-Trisubstitution des Cp-Ringes) beobachtet.

Das IR-Vergleichsspektrum des Komplexes **26** (siehe Anhang C) mit den IR-Daten der Edukten $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ **2** und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ **24** zeigt deutliche Überlagerungen von sehr starken $(\text{CH}_3)\text{Si}$ -Valenzschwingungen der Verbindungen **24** und **26** mit C-H-Valenzschwingungen der tert.-Butylgruppen am Cp-Ring. Deshalb ist es nicht möglich, eine genaue Aussage bezüglich der Lage der $(\text{CH}_3)\text{Si}$ -Valenz-Schwingungen-Bande des Produktes **26** zu treffen.

Jedoch werden zwei charakteristische sehr starke Banden die für asymmetrische Si_2N -Valenzschwingung bei $955,5\text{ cm}^{-1}$ und bei $865,9\text{ cm}^{-1}$ für die $(\text{CH}_3)\text{Si}$ -rocking-Schwingungen detektiert (siehe Abbildung 116). Diese Signale stimmen mit denen aus [136] überein.

Außerdem wurden bei dem Produkt **26** folgende mittelstarke Schwingungen detektiert, die vermutlich zu den $(\text{CH}_3)\text{Si}$ -Deformationsschwingungen gehören: $749,0\text{ cm}^{-1}$ ($754,5\text{ cm}^{-1}$ beim $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$), $715,5\text{ cm}^{-1}$ ($742,0\text{ cm}^{-1}$ beim $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$) und $613,4\text{ cm}^{-1}$ ($606,4\text{ cm}^{-1}$ beim $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$).

Tabelle 55 zeigt die IR-Signale von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Komplex **26** und die entsprechende Zuordnung.

Tabelle 55: IR-Spektrum von $[\text{Cp}'''\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ **26**, ss sehr stark, s stark, m mittel, w wenig intensiv.

Wellenzahl $\bar{\nu}$, cm^{-1}	IR-Bandenordnung
2960,5 (ss); 2899,0 (s); 2864,2 (s)	C-H Valenzschwingungen der tert.-Butylgruppen am Cp-Ring
1478,9 (m); 1456,0 (m)	C=C Valenzschwingungen des Cp-Ringes
1394,5 (w); 1363,8 (s)	Charakteristische Doppelbande der tert.-Butylgruppe am Cp-Ring
1237,3 (s)	vermutlich C-C Valenzschwingungen der tert.-Butylgruppe am Cp-Ring
955,5 cm^{-1} (ss)	ν_a Si_2N -Valenzschwingungen
865,9 cm^{-1} (ss)	$\rho(\text{CH}_3)\text{Si}$ -rocking-Schwingungen
843,97 (s) 829,74 (m)	C-H Deformationsschwingungen (out of plane) von zwei isolierten Protonen (1,2,4 Trisubstitution des Cp-Ringes)
749,0 cm^{-1} (m) 715,5 cm^{-1} (m) 614,4 cm^{-1} (m)	vermutlich $(\text{CH}_3)\text{Si}$ -Deformationsschwingungen

Die IR-Untersuchung bestätigt die Entstehung des $[\text{Cp}'''\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Komplexes **26**.

3.5.1.3 ESI-MS-Untersuchung

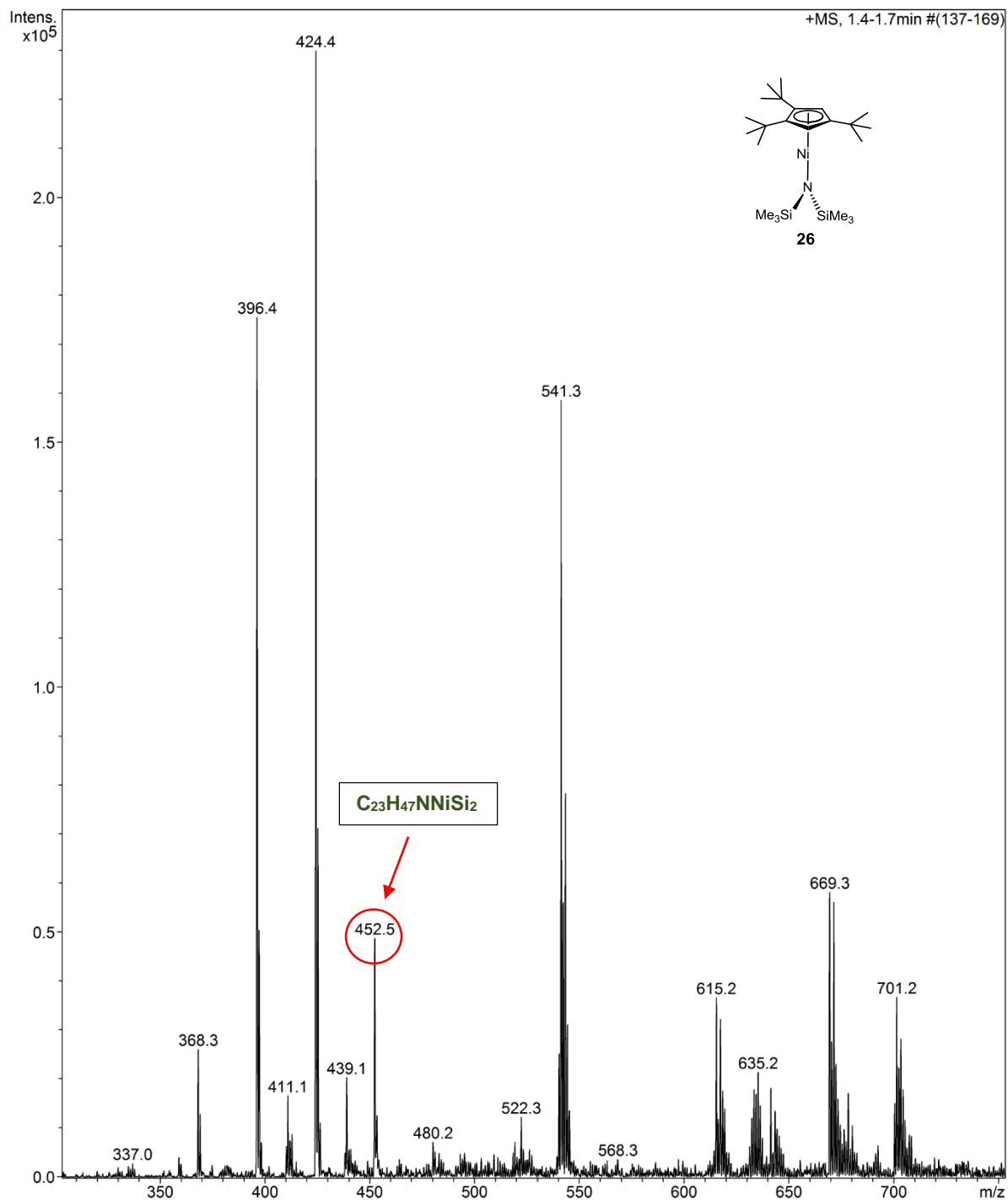


Abbildung 117: Die ESI-MS-Untersuchung von **26**. Gesamte Messung.

Bei der ESI-MS-Untersuchung von **26** wurde bei $m/z=452,5$ der Molpeak zur Formel $C_{23}H_{47}NNiSi_2$ detektiert (siehe Abbildung 117 und Tabelle 56). Seine Intensität beträgt ca. 25%.

Die Fragmentierung der Spezies (siehe Abbildung 118) zeigt, dass während dieses Vorganges genau die gleichen Fragmente auftreten wie bei der gesamten Messung (siehe Abbildung 117).

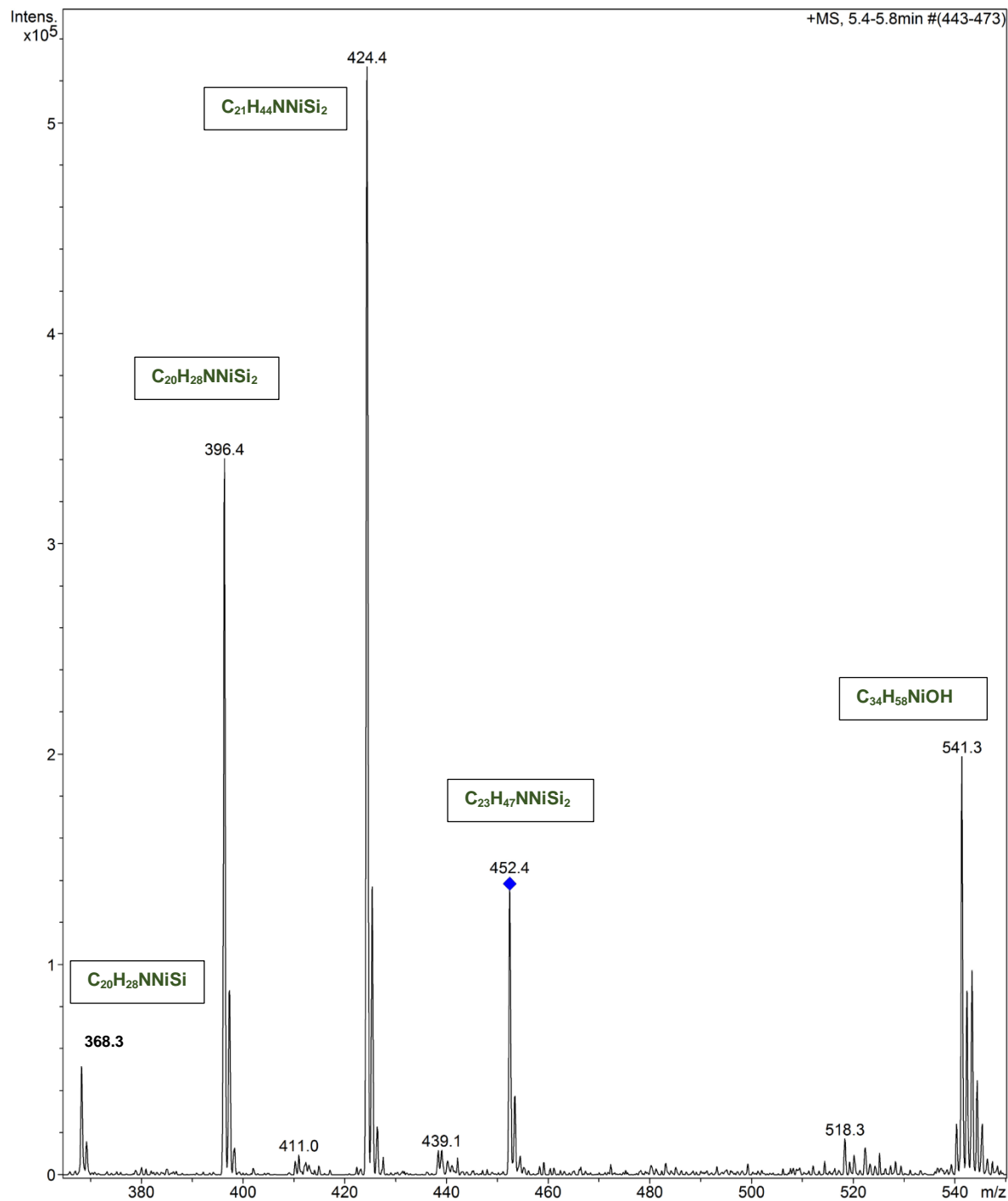


Abbildung 118: Die Fragmentierung der Spezies mit $m/z=452,5$.

Die Tabelle 56 demonstriert ESI-MS-Signale von **26** und die entsprechende Zuordnung.

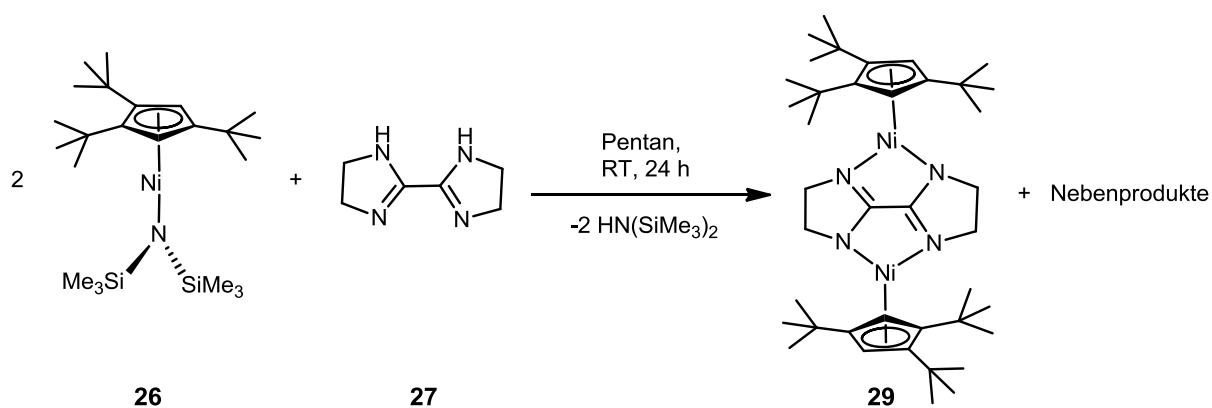
Tabelle 56: ESI-MS Signale des $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Komplexes **26**.

Produkt: $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ 26 ; $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{NiNSi}_2$; exakte Masse 451,26; MW 452,49				
m/z der Messsignale	Intensität %	abgespaltene Fragmente	Zuordnung	exakte Masse
368,3	10,5	Produkt 26 $-1 \times \text{SiMe}_3$	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{NNiSi}$	368,13
396,4	80,4	Produkt 26 $-3 \times \text{„Me“}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{NNiSi}_2$	396,1
424,4	100	Produkt 26 $-2 \times \text{„CH}_2\text{“}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{NNiSi}_2$	424,44
452,5	25,1	$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\text{SiMe}_3)_2]$ 26	$\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{NNiSi}_2$	451,26
541,3	77,9	$[\text{Cp}_2^{\text{***}}\text{Ni}(\text{OH})]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{NiOH}$	541,39
		bzw. $[\text{Cp}_2^{\text{***}}\text{NiO}]^+$	bzw. $[\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{NiO}]^+$	541,38
615,2	18,5	$[\text{Cp}_2^{\text{***}}\text{Ni}_2(\text{O})(\text{OH})]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2(\text{O})(\text{OH})$	615,32

Bei der Spezies mit $m/z=424,4$ mit 100 % Intensität wurde das Produkt **26** in Form des $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe})]$ -Fragmentes mit dem Verlust der zwei Methylengruppen während der Messung detektiert. Bei $m/z=368,3$ wurde eine Fragmentierung der kompletten (Trimethylsilyl)amido-Gruppe vom Komplex **26** detektiert. Die Spezies mit $m/z=541,3$ und $m/z=615,2$ wurden den hydrolysierten bzw. oxidierten zweikernigen Komplexen zugeordnet.

Die ESI-MS-Untersuchung lieferte zusätzliche Hinweise für die Entstehung des $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Komplexes **26**.

3.5.2 Darstellung von $[(\mu\text{-}2,2'\text{-Bis-imidazolino})\text{-Bis}(\eta^5\text{-tri}(\text{tert.}-\text{butyl})\text{cyclopentadienyl})\text{-nickel(II)}]$ **29**



S. Reh [62] beschreibt in ihrer Dissertation den einkernigen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ -Komplex mit Spincrossover-Eigenschaften in einer Lösung,

wobei L-N₄Me₂: N,N'-Dimethyl-2,11-diaza[3,3](2,6)pyridinophan sowie einen zweikernigen [{Fe(L-N₄Me₂)}₂(μ-bimin)](ClO₄)₂ Komplex [37]. Das 2,2'-Bis-imidazolin (biminH₂) wurde als Ligand verwendet. BiminH₂ wurde in der Arbeitsgruppe *Krüger*, Technische Universität Kaiserslautern hergestellt und von *Sabine* und *Manuel Reh* freundlicher Weise zur Verfügung gestellt. Das 2,2'-Bis-imidazolin **27** wurde in der Reaktion mit dem [Bis(trimethylsilyl)amido](η⁵-tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel(II) **26** eingesetzt.

Ein Äquivalent des 2,2'-Bis-2-imidazolins wurde mit zwei Äquivalenten des einkernigen Nickel(II)-Komplexes [Cp''Ni(SiMe₃)₂] **26** bei RT für 24 Stunden bzw. 48 Stunden in Pentan gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde ein schwarz-grünlicher, mikrokristalliner, in Pentan löslicher und sehr luftempfindlicher Feststoff **29** isoliert. Durch die Kristallisation aus Pentan bei 3° C konnten schwarz-rote RSA-taugliche Kristalle von [(Cp''Ni)₂(μ-bimin)] **29** gezüchtet werden. Der Schmelzpunkt des auskristallisierten Komplexes **29** beträgt ca. 112-114° C und der Zersetzungspunkt liegt bei ca. 117-119° C.

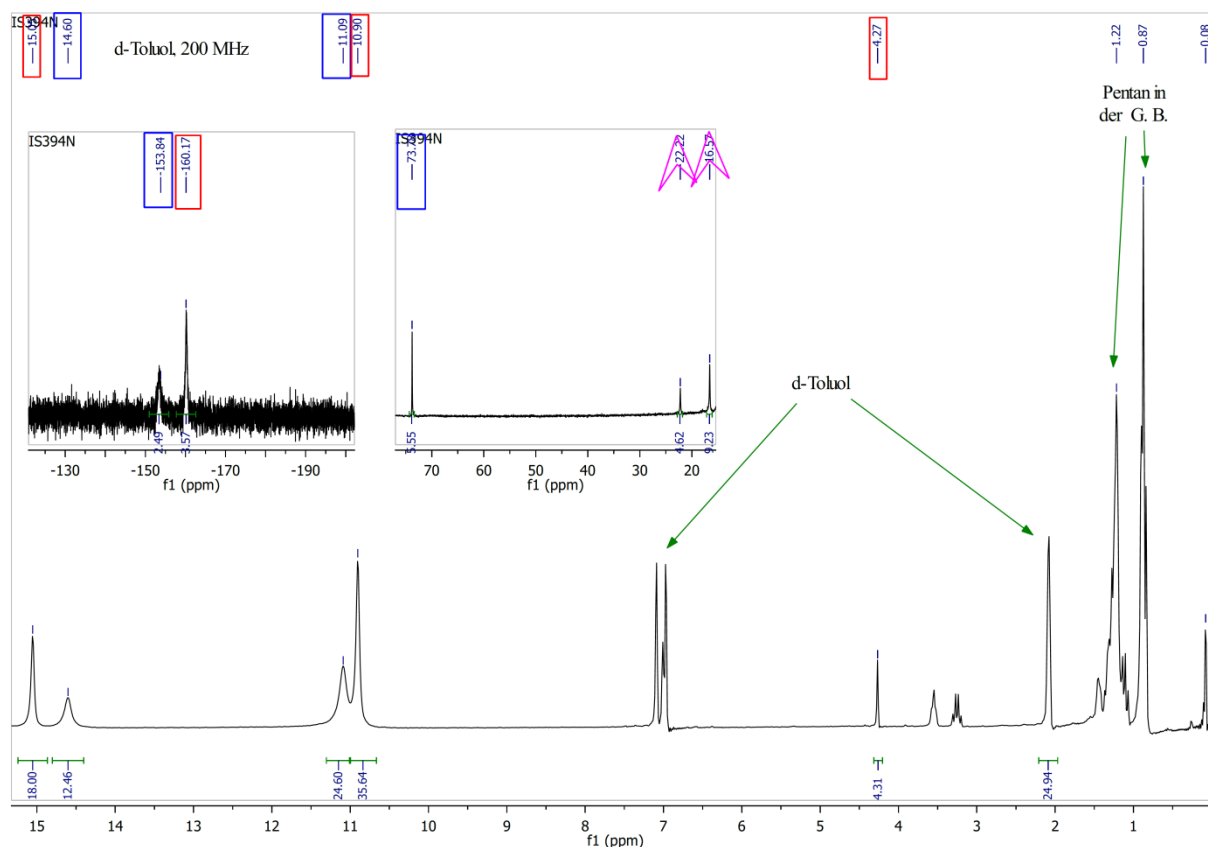
3.5.2.1 ^1H -NMR-Spektrum

Abbildung 119: ^1H -NMR vom Reaktionsgemisch nach 24 h, d-Toluol, 200 MHz. Rot umrandet sind die Produktsignale, blau die Angaben zum Dihydrid **1** und pink im Fall des Dinickelocens **3**.

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-bimin})_2]$ **29** Deuterotoluol wurden nach 24 Stunden überraschend mehrere stark verbreiterte Signale detektiert (siehe Abbildung 119). Laut ^1H -NMR-Untersuchung befanden sich nach 24 Stunden keine Edukte mehr im isolierten Produktgemisch. Jedoch entstanden neben dem Hauptprodukt $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-bimin})]$ -Komplex **29** das Dihydrid $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ **1** und das Dinickelocen $[\text{Cp}'''\text{Ni}]_2$ **3** als Nebenprodukte im Verhältnis ca. 0,52 : ca. 0,35 : ca. 0,03. Nach 48 Stunden passen die experimentellen Werte der Elementaranalyse etwas besser zu den theoretisch berechneten für den Zweikernkomplex **29**, jedoch sind sie wegen der Anwesenheit des Schliffettes im Edukt etwas verfälscht (siehe Tabelle 57).

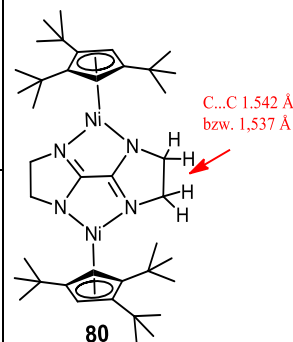
Tabelle 57: Die Elementaranalyse von **29** nach 24 h und nach 48 h.

	C	H	N
berechnet	66,69	9,23	7,78
gefunden nach 24 h	64,43	10,19	4,15
gefunden nach 48 h	65,65	9,75	6,13

Nach dem Vergleich des Spektrums vom Rohgemisch mit den NMR-Spektren des Dihydrids **1** (3.3.3.1) und Dinickelocen **3** (siehe 3.4.2.1) war es gut möglich, die Signale von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-bimin})]$ **29** zuzuordnen (siehe Tabelle 58). Die 18 und 36 Protonen der sechs tert.-Butylgruppen treten bei einer chemischen Verschiebung von 15,0 ppm und 10,9 ppm mit der Intensität 2:1 in Resonanz. Der Peak der Ringprotonen erscheint bei -160,2 ppm. Bei der Zuordnung von acht Protonen des Bismidazolins tritt eine Diskrepanz auf, da bei 4,27 ppm nur vier Protonen in Form eines Singulets detektiert wurde. Der C-C-Abstand laut röntgenographischer Untersuchung beträgt 1,542 Å bzw. 1,537 Å und somit ist die Anwesenheit der Doppelbindung ausgeschlossen.

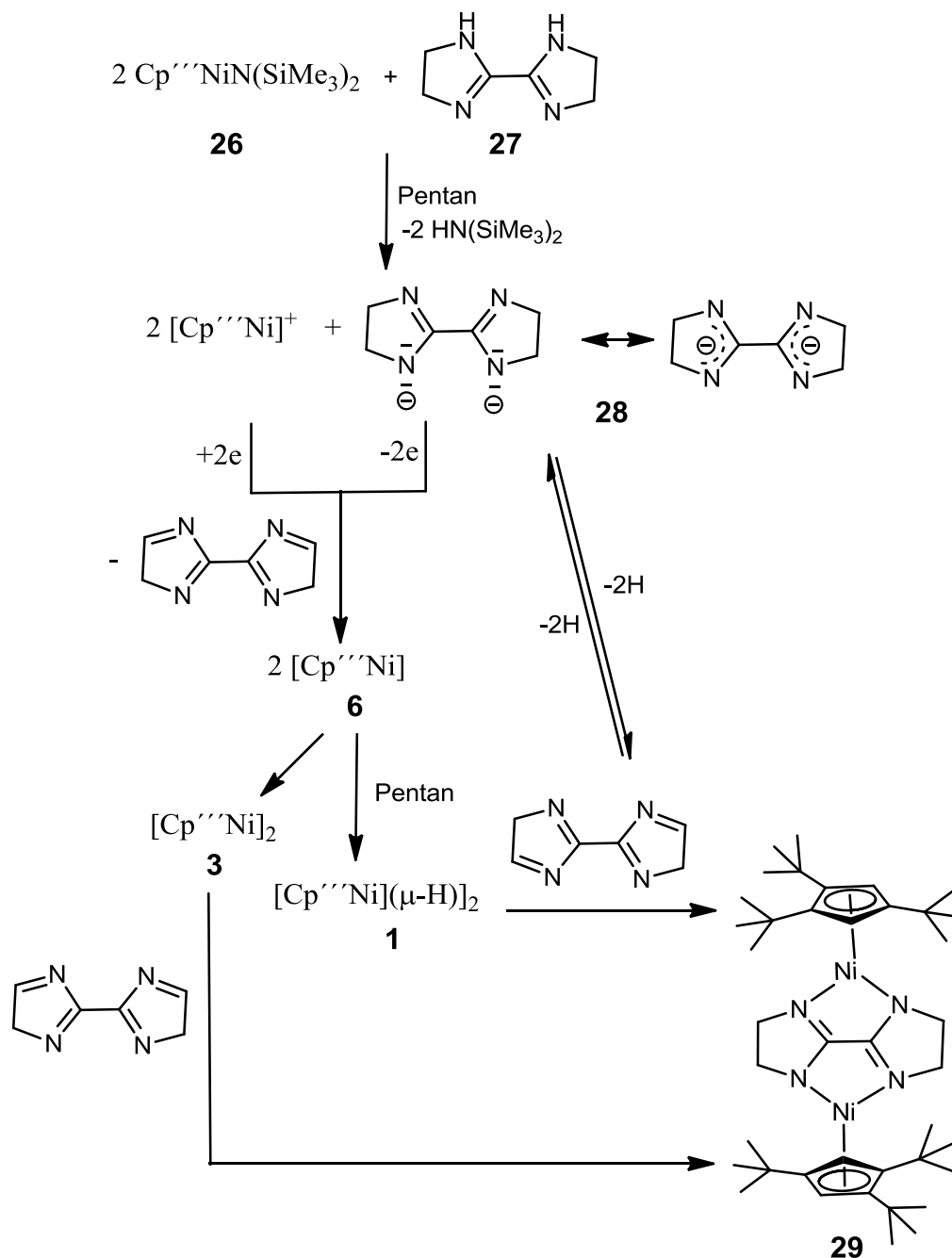
Tabelle 58: Zuordnung der NMR-Signale des Produktgemisches.

Komplex	Verschiebung, ppm	Halbwertsbreite, Hz	Zuordnung
$[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-bimin})]$ 29	4,27	5	4 H, s, $(\text{CH})_2(\text{NCH}_2)_4$
	15,0	7	36 H, br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
	10,9	11	18 H, br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
	-160,2	145	s, 4H, Cp-Ring-H
$[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ 1	11,1	20	36 H, br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
	14,6	16	18 H, br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
	73,8	17	2H, ($\mu\text{-H}$)
	-153,8	235	s, 4H, Cp-Ring-H
$[\text{Cp}'''\text{Ni}]_2$ 3	16,57	57	18 H, br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
	22,2	68	36 H, br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
	-	-	s, 4H, Cp-Ring-H



Laut der ^1H -NMR-Spektren entstanden neben dem Hauptprodukt $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-bimin})]$ -Komplex **29** das Dihydrid $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1** und das Dinickelocen $[\text{Cp}'''\text{Ni}]_2$ **3** als Nebenprodukte. Das könnte damit erklärt werden, dass der Elektronen-Transfer schneller als die Liganden-Koordination verläuft. Anscheinend entsteht während der Reaktion eine monomere und sehr reaktive Zwischenstufe $[\text{Cp}'''\text{Ni}]$ **6**, die in der Lage ist, das Pentan angreifen und Dihydrid **1** zu bilden (siehe Kapitel 3.1.2.5). Bimin²⁻ könnte als ein

Reduktionsmittel fungieren, das während der Reaktion entstandenes Dihydrid $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1** reduziert und anschließend eine Koordinationsverbindung mit ihm bildet (siehe Schema 20).



Schema 20: Hypothese zur Entstehung von Produkt **29** und Nebenprodukte **1** und **3**.

3.5.2.2 IR-Untersuchung

Die Methode der IR-Spektrenaufnahme ist im Kapitel 3.1.1.3 erläutert.

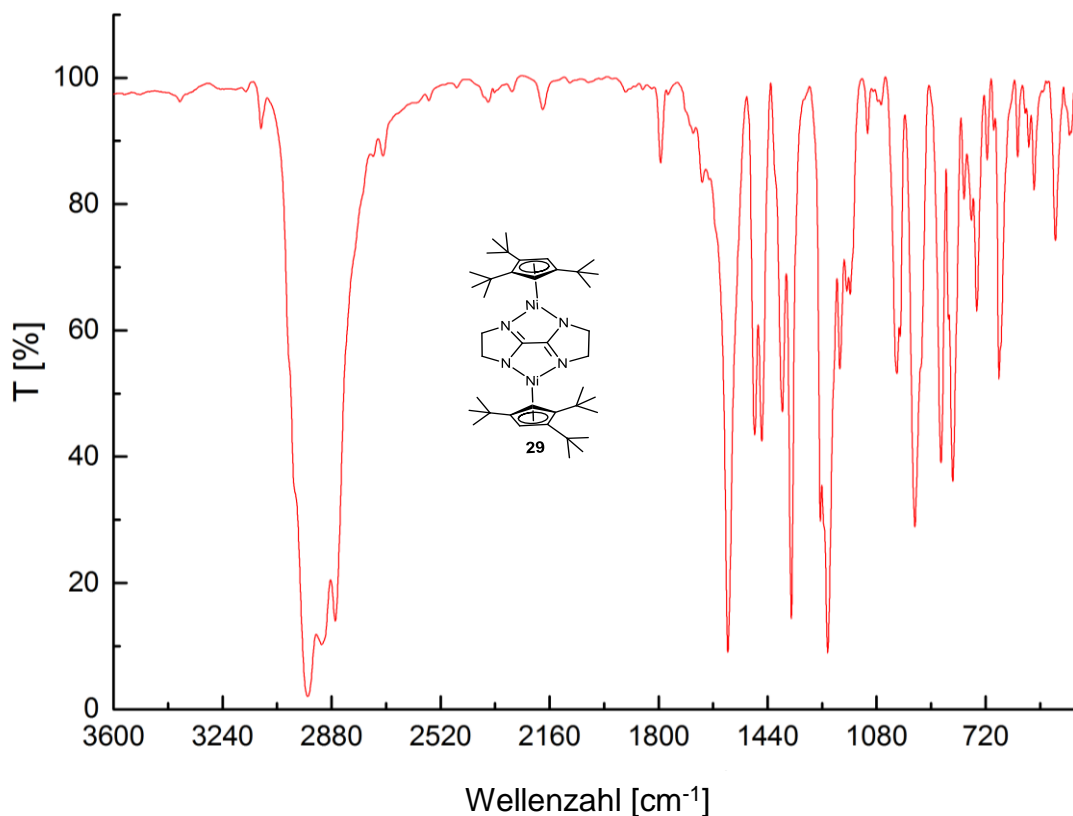
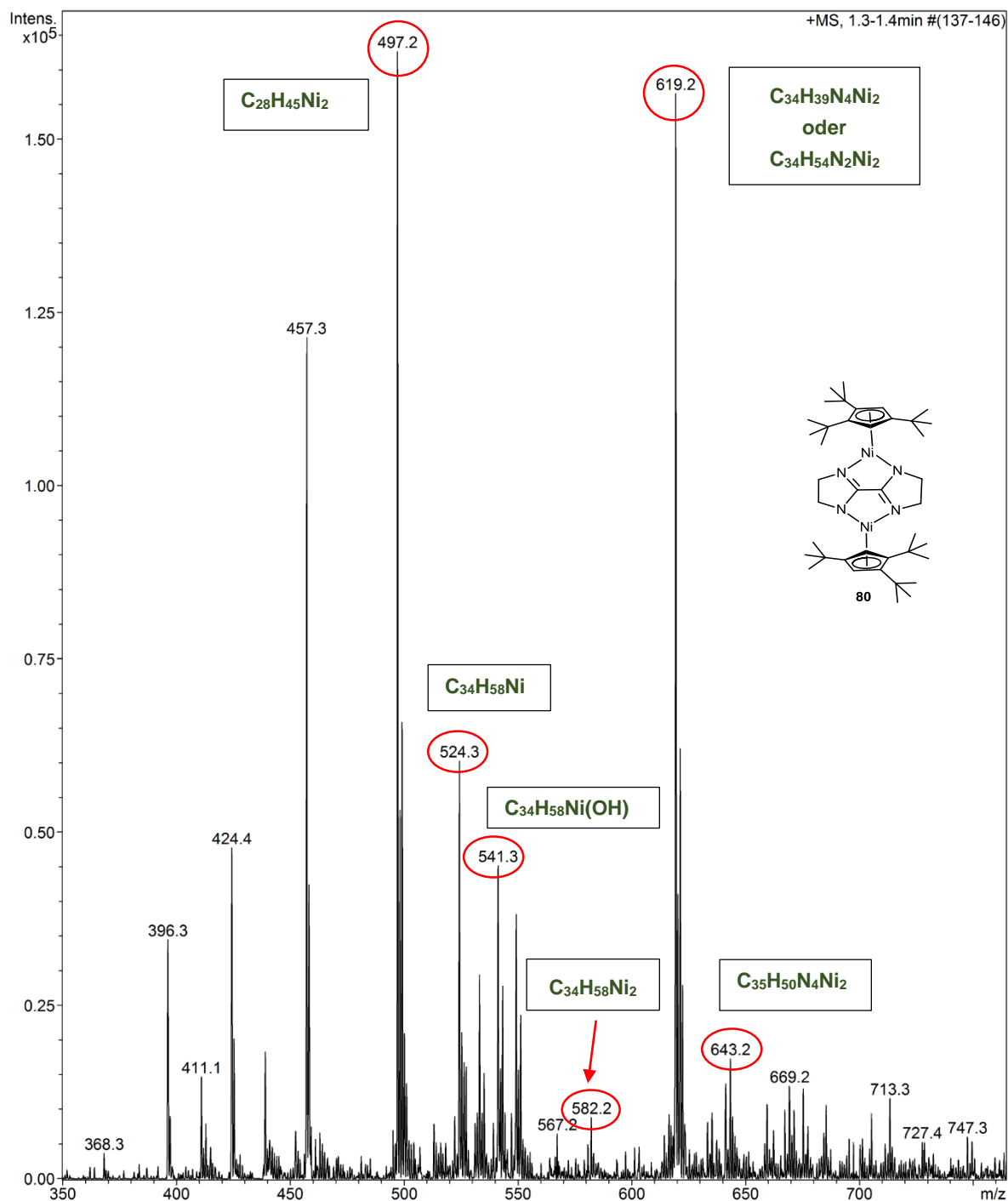


Abbildung 120: IR-Spektrum von $[(\mu\text{-}2,2'\text{-Bis-imidazolinato})\text{Bis}(\eta^5\text{-tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl})\text{-nickel(II)}]$ **29**.

Im IR-Spektrum des $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-bimin})_2]$ -Komplexes **29** wurden folgende Schwingungsbanden detektiert: 2958 (ss), 2913 (s), 2868 (s), 1791 (s), 1551 (s), 1571 (s), 1482 (m), 1460 (m), 1389 (m), 1358 (s), 1240 (ss), 1199 (m), 1164 (m), 1012 (m), 952 (s), 868 (m), 825 (m), 746 (m), 677 (m), 488 (s).

Beim Vergleich des Spektrums vom Komplex **29** mit den IR-Spektren der Ausgangsverbindungen wurde festgestellt, dass (CH₃)Si-Valenz-, (CH₃)Si-rocking- und (CH₃)Si-Deformationsschwingungen nicht mehr vorhanden sind und die charakteristischen Signale der tert.-Butyl-Liganden am Cp'''Ni-Fragment und des bimin-Liganden im Produkt **29** leicht verschoben detektiert wurden. Somit bestätigt die IR-Untersuchung das Entstehen des $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-bimin})_2]$ -Komplexes **29**.

3.5.2.3 ESI-MS-Untersuchung

Abbildung 121: ESI-MS von $[(Cp''Ni)_2(\mu-bimin)_2]$ **29** in THF. Gesamte Messung.

Die ESI-MS-Untersuchung vom oben genannten Produktgemisch bestätigt die Erkenntnisse, die aus der NMR-Untersuchung gewonnen wurden. Neben den Spezies, die den Produktfragmenten ($m/z = 643,2$ und $619,2$) zugeordnet werden können, wurden auch Dinickelocen ($m/z = 582,2$) sowie seine Folgeprodukte ($m/z = 541,3$; $524,3$ und $497,2$) detektiert (siehe Ta-

belle 59). Die Spezies mit $m/z = 457,3$ ist uninteressant, da es sich dabei um einen Kohlenwasserstoff ohne Nickel handelt.

Bei der Spezies mit $m/z = 619,2$ könnten zwei Fragmentzuordnungen des gewünschten Produkts $[(Cp''Ni)_2(\mu\text{-bimin})_2]$ **29** getroffen werden. Einmal in Form des $C_{34}H_{39}N_4Ni_2$ -Fragmentes mit dem Verlust des Imidazolringes und zweier Methylgruppen oder aber des $C_{34}H_{54}N_2Ni_2$ -Fragmentes mit dem Verlust von fünf Protonen und sechs Methylgruppen während der ESI-MS-Messung.

Bei $m/z = 643,2$ wurde das Produkt **29** in Form des $C_{35}H_{50}N_4Ni_2$ -Fragmentes mit dem Verlust einer tert.-Butylgruppe und einer Methylgruppe detektiert.

Außerdem wurden das Dinickelocen **3** bei $m/z = 582,2$ und die zugehörige Oxidationsprodukt mit $m/z = 541,3$, sowie das Nickelocen **4** mit $m/z = 524,3$ und $C_{28}H_{45}Ni_2$ -Fragment bei $m/z = 497,2$ detektiert (siehe Tabelle 59). Auch das Dihydrid **1** konnte im kurzen Messfenster beobachtet werden.

Tabelle 59: ESI-MS Signale des Produktgemisches.

Produkt: $[(Cp''Ni)_2(\mu\text{-bimin})_2]$ 29 ; $C_{40}H_{62}N_4Ni_2$; exakte Masse: 714,37 Nebenprodukt: $[Cp''Ni]_2$ 3 ; $C_{34}H_{58}Ni_2$; exakte Masse: 582,32				
m/z der Messsignale	Intensität %	abgespaltene Fragmente	Zuordnung	exakte Masse
643,2	15,0	Produkt 29 - 1 x "tBu" - 1 x "CH ₃ "	$C_{35}H_{50}N_4Ni_2$	642,27
619,2	95,0	Produkt 29 - 1 x "tBu" - 1 x "iPr" - 2 "N"	$C_{34}H_{39}N_4Ni_2$	619,19
582,2	5,3	$[Cp''Ni]_2$	$C_{34}H_{58}Ni_2$	582,32
541,3	29,5	$[Cp''NiO]$	$C_{34}H_{58}Ni(OH)$	540,38
524,3	38,0	$[Cp''_2Ni]$	$C_{34}H_{58}Ni$	524,39
497,2	100	Nebenprodukt 3 - 1 x "tBu" - 2 x "CH ₃ "	$C_{28}H_{45}Ni_2$	497,22

Abbildung 122 zeigt, dass das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $C_{35}H_{49}Ni_2N_4$ (unten) mit dem der isolierten Spezies mit $m/z = 643,2$ (oben) übereinstimmt.

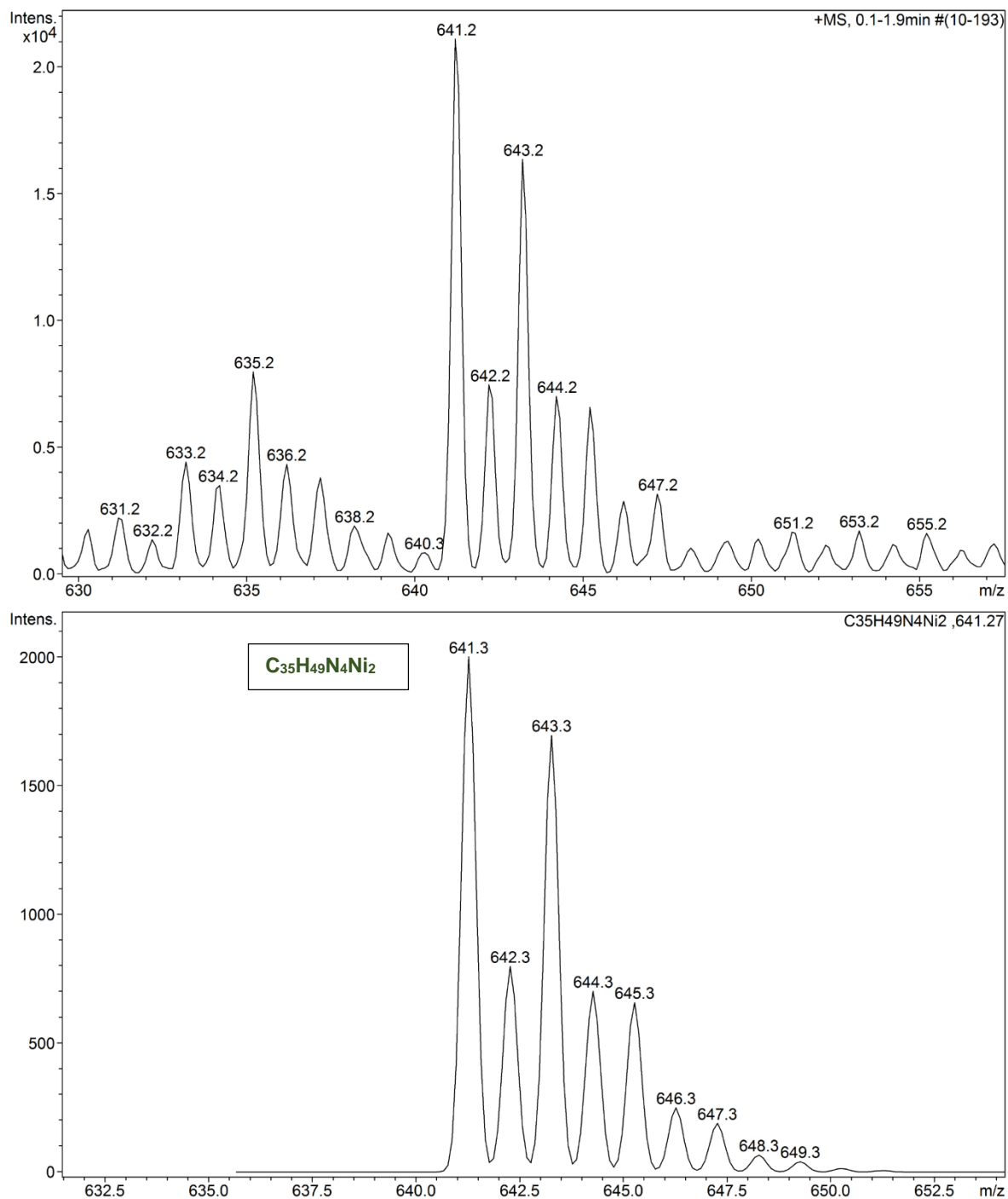


Abbildung 122: Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $C_{35}H_{50}N_4Ni_2$ (unten) stimmt mit dem der isolierten Spezies bei $m/z=641,2$ (oben) überein.

Abbildung 123 zeigt, dass die simulierten möglichen Isotopomerenmuster zu den Formeln $C_{34}H_{39}Ni_2N_4$ bzw. $C_{35}H_{54}Ni_2N_4$ (unten) mit der isolierten Spezies bei $m/z=619,2$ (oben) übereinstimmen.

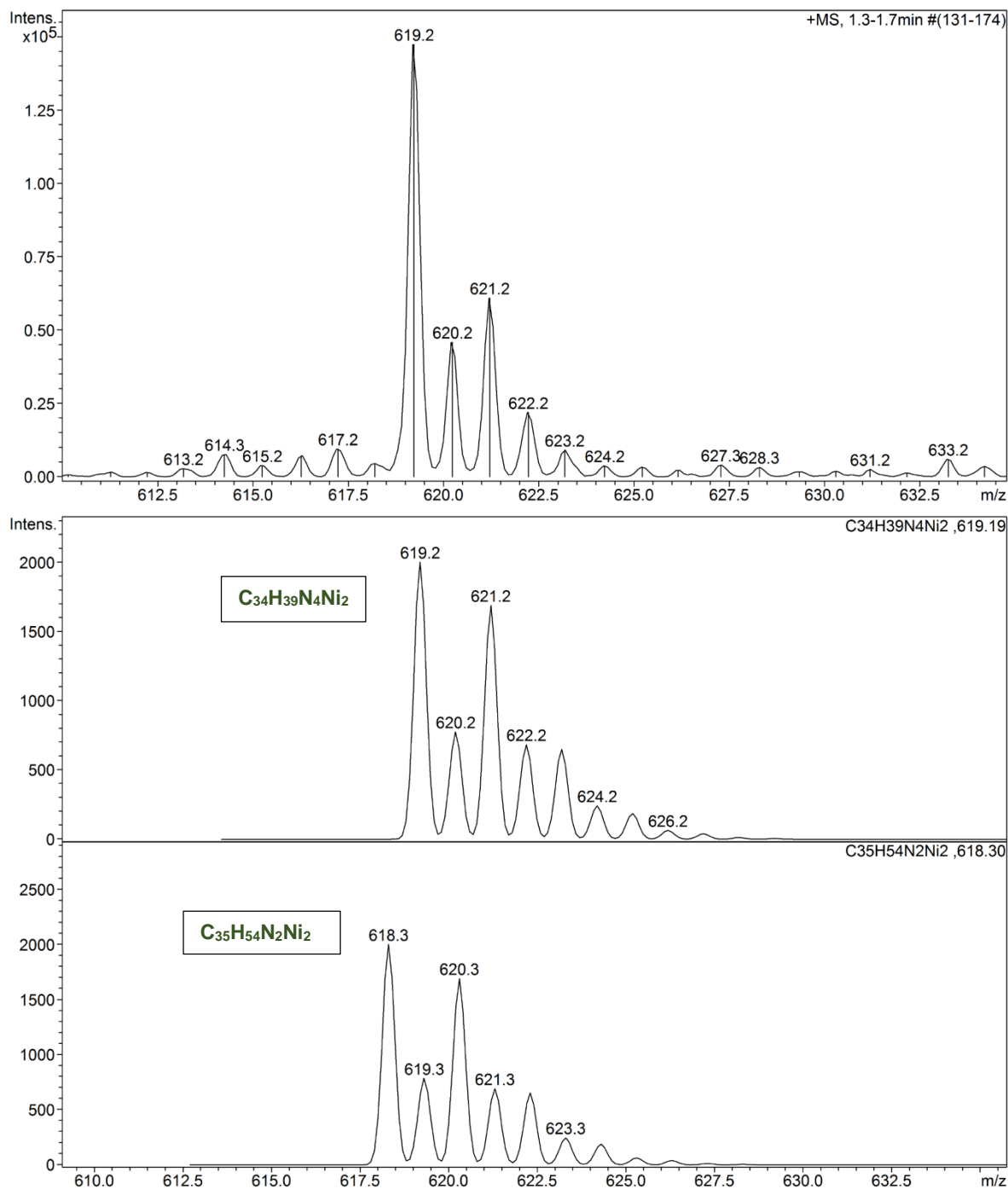
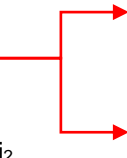
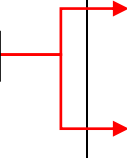


Abbildung 123: Die Isotopomerenmuster zu den Formeln $C_{34}H_{39}N_4Ni_2$ bzw. $C_{35}H_{54}N_2Ni_2$ der isolierten (oben) und der simulierten (unten) Spezies mit $m/z=641,2$ stimmen gut überein.

Bei der Fragmentierung der Spezies mit $m/z=619,2$ wurden Fragmenten mit $m/z=532,2$ und $514,2$ detektiert. Da zwei Zuordnungen des Peaks mit $m/z=619,2$ möglich sind, werden beide Möglichkeiten auch bei der Fragmentierung diskutiert (siehe Tabelle 60).

Tabelle 60: Fragmentierung der Spezies mit 619,2.

fragmentierte Spezies	Abgespaltene Fragmente	Zuordnung	Formel	exakte Masse
<div> <div>619,2*</div> <div>C₃₄H₃₉N₄Ni₂</div> </div> 	<div>532,2</div> <div>514,2</div>	<div>-1 x "tBu"</div> <div>-2 x "Me"</div> <div>-1 x "tBu"</div> <div>-3 x "Me"</div> <div>-3 x H</div>	<div>C₂₈H₂₄N₄Ni₂</div> <div>C₂₇H₁₈N₄Ni₂</div>	<div>532,07</div> <div>514,02</div>
bzw.				
<div> <div>619,2*</div> <div>C₃₄H₃₉N₄Ni₂</div> </div> 	<div>532,2</div> <div>514,2</div>	<div>- N₂</div> <div>-1 x "tBu"</div> <div>-1 x "Me"</div> <div>- N₂</div> <div>-1 x "tBu"</div> <div>-2 x "Me"</div> <div>-3 x H</div>	<div>C₂₈H₅₂N₂Ni₂</div> <div>C₂₇H₄₆N₂Ni₂</div>	<div>532,28</div> <div>514,24</div>

Das Fragment zur Formel mit $m/z=532,2$ lässt sich gut zu C₂₈H₂₄N₄Ni₂ mit dem Verlust von einer tert.-Butyl- und zwei Methylgruppen von der fragmentierten Spezies mit $m/z=619,2$ zuordnen. Die Spezies mit $m/z=514,2$ zur Formel C₂₇H₁₈N₄Ni₂ gehört dem Signal C₃₄H₅₄N₄Ni₂, das eine tert.-Butyl-, drei Methylgruppen sowie ein Proton während der Messung verliert.

Die simulierten Isotopomerenmuster bei $m/z=532,2$ stimmen mit denen der abgefangenen Spezies überein.

Fazit: ESI-MS-Untersuchung bestätigt die Entstehung des gewünschten Produktes [(Cp''Ni)₂(μ-bimin)₂] **29**, sowie die Anwesenheit des Dinickelocens **3** im Produktgemisch.

Die Reaktion liefert nach 48 h etwas bessere Ergebnisse. Deshalb sollte die Reaktionszeit noch etwas optimiert werden, um eine bessere Reinheit des gewünschten Produkts, mit der Perspektive der Durchführung der magnetischen Messungen zu erhalten.

Das Experiment hat einen Einblick in den Reaktionsmechanismus ermöglicht und beweist immer wieder die Existenz der monomeren und sehr reaktiven Zwischenstufe [Cp''Ni] **6**, sowie gibt Hinweise auf Redox-Verlauf dieser Reaktion und langsame Ligandkoordination.

Auch die Reaktivität des [Cp''Ni(SiMe₃)₂] **26** sollte weiter untersucht werden.

3.5.2.4 Kristallstrukturanalyse

Die schwarz-roten Prismen des $[(\text{Cp}^{\prime\prime}\text{Ni})_2(\mu\text{-bimin})_2]$ -Komplexes **29** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung auf $+3^\circ\text{C}$ erhalten. Dabei ist es gelungen, für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle zu züchten.

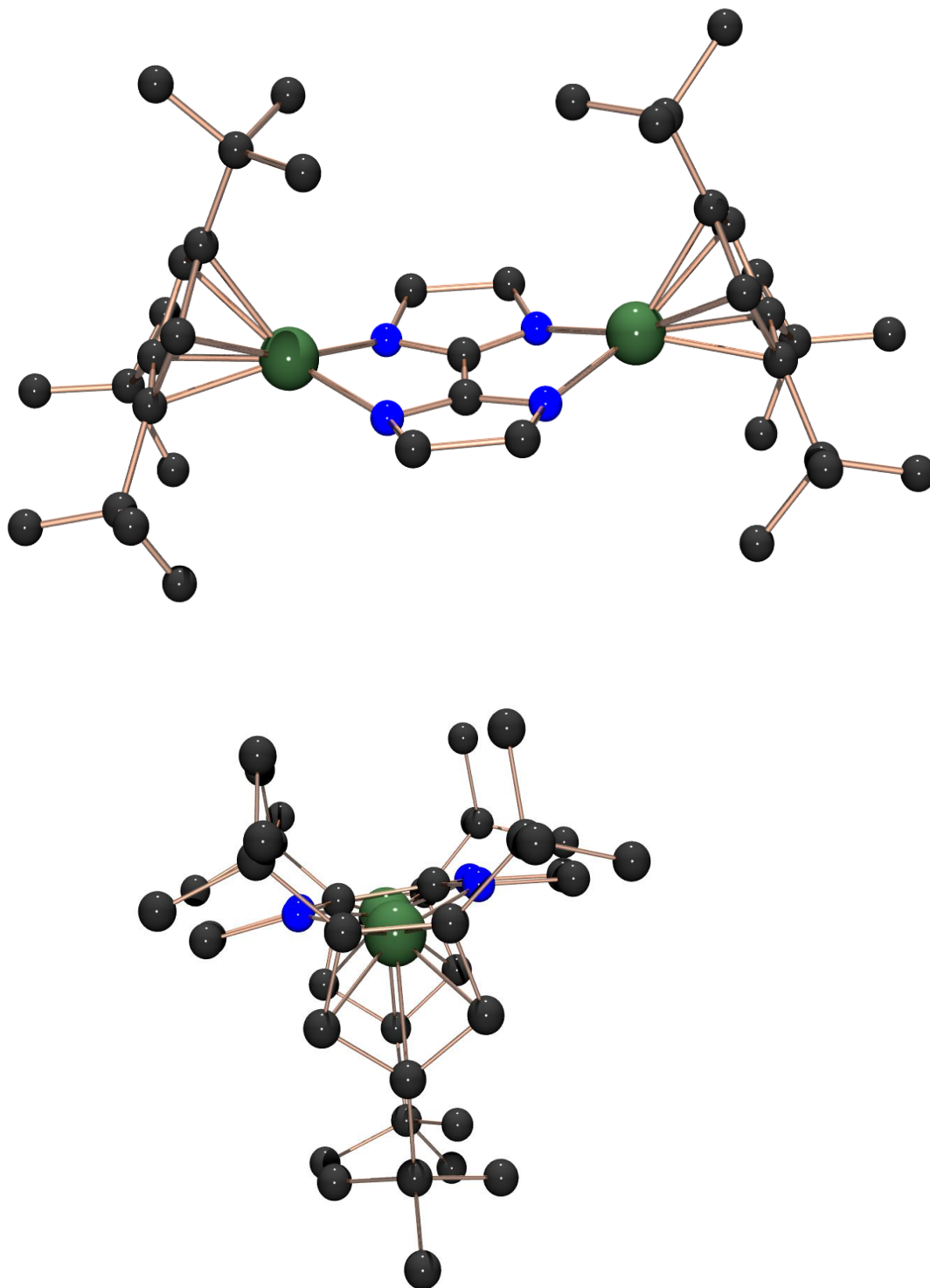
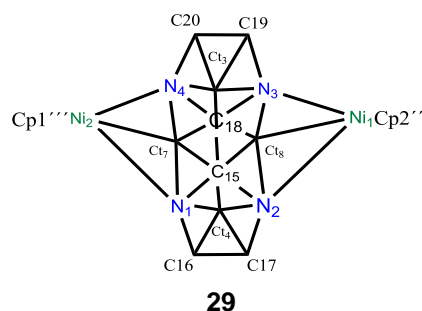


Abbildung 124: Die Kristallstruktur von $[(\text{Cp}^{\prime\prime}\text{Ni})_2(\mu\text{-bimin})_2]$ **29**.

Der Strukturplot von Komplex **29** zeigt (siehe Abbildung 138), dass es sich wie erwartet um einen dimeren Nickelkomplex handelt. Das Molekül gehört zu P1-Raumgruppe und ist triklin. Die beiden planaren Cp'''-Ringe nehmen trotz ihrer sperrigen Substituenten eine eklipsierte Anordnung zueinander ein. Das Molekül **29** ist nicht planar. Tabelle 61 zeigt ausgewählte Abstände und Winkel.

Tabelle 61: Ausgewählte Abstände und Winkel für **29**.

Abstände, [Å]	Winkel, °
Ni1...Ni2 5,154	Zent3C18C15 173,26
Ni-Cp _{zent} 1,799	Zent4C15C18 174,24
Cp _{zent1} ...Cp _{zent2} 8,457	Ni2Zent7Zent8 168,50
C17-C18 1,538	Ni1Zent8Zent7 167,56
C20-C19 1,543	N _{bimin} ...Ni...N _{bimin} (N2Ni1N3 bzw. N1Ni2N4) 84,75° bzw. 84,68°
N1C15 1,288(4)	
N2C15 1,319(4)	
N3C18 1,305(4)	
N4C18 1,311(4)	
Ni...N _{bimin} (Ni2N1 bzw. Ni1N2) 2,012(3) bzw. 1,999(3)	
Ni1N3 2,003(3)	
Ni2N4 1,995(3)	
N _{bimin} ...N _{bimin} (N1N2 bzw. N4N3) 2,301 bzw. 2,299	

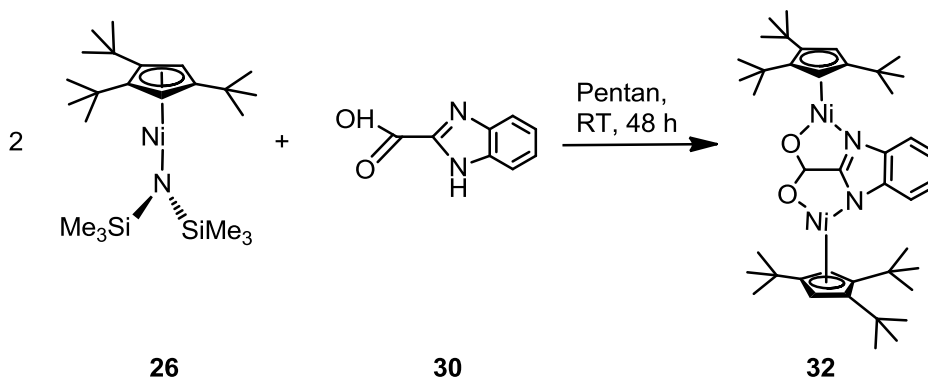


Die C20C19N3C18N4- und C17C16N1C15N2-Fünfringe, sowie C18C15N1Ni2N4- und C18C15N2Ni1N3-Fünfringe nehmen eine Boot-Form an. Der Zent3C18C15-Winkel beträgt 173,26°, der Zent4C15C18-Winkel 174,24°. Der Ni2Zent7Zent8- bzw. Ni1Zent8Zent7-Winkel betragen 168,50 bzw. 167,56°.

Der Abstand zwischen dem Zentroid des Cyclopentadiens und dem Ni1 bzw. Ni2 beträgt 1,793 Å bzw. 1,799 Å. Der Ni1...Ni2 Entfernung beträgt 5,154 Å. Der Abstand zwischen Cpzent1...Cpzent2 ist entsprechend groß und beträgt 8,457 Å.

Der Abstand Ni...N_{bimin} im Komplex **29** ist kürzer als der im Eisen-Komplex [{Fe(L-N4Me₂)₂(μ-bimin)](ClO₄)₂ von S. Reh (2,090 Å bzw. 2,089 Å) [37] und beträgt 2,012 Å bzw. 1,999 Å. Der N_{bimin}-N_{bimin}-Abstand beträgt 2,301 Å bzw. 2,299 Å im Gegensatz zu dem im Eisen-Komplex 2,750 Å bzw. 2,750 Å. Der Winkel N_{bimin}NiN_{bimin} beträgt 84,75° bzw. 84,68° im Gegensatz zum N_{bimin}FeN_{bimin} im [{Fe(L-N4Me₂)₂(μ-bimin)](ClO₄)₂ 82,3° bzw. 82,3° [37].

3.5.3 Darstellung von [(μ-BzImCOOH)Bis(η⁵-tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel(II)] **32**



S. Reh [37] beschreibt in ihrer Dissertation den einkernigen Komplex [Fe(LN₄Me₂)(BzImCOO)]·EtOH mit Spincrossover-Eigenschaften, wobei L-N₄Me₂: N,N'-Dimethyl-2,11-di-aza[3,3](2,6)pyridinophan [37]. Das Benzimidazol-2-carboxylat wurde als ein Ligand eingesetzt, der in der Arbeitsgruppe Krüger, Technische Universität Kaiserslautern verwendet wurde. Der Ligand wurde von S. und M. Reh freundlicherweise zur Verfügung gestellt und in der Reaktion mit dem [Bis(trimethylsilyl)amido](η⁵-tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel(II) **26** getestet.

Ein Äquivalent der Benzimidazol-2-carbonsäure **30** wurde mit zwei Äquivalenten des einkernigen Nickel(II)-Komplexes [Cp^{'''}Ni(SiMe₃)₂] **26** bei RT innerhalb von 48 Stunden in Pentan gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde ein braunes, in Pentan lösliches und sehr luftempfindliches Pulver von [(Cp^{'''}Ni)₂(μ-BzImCOO)] **32** in sehr guter Ausbeute isoliert. Durch die Kristallisation aus Pentan bei 3° C in einem Druckschlenkrohr konnten braune RSA-taugliche Kristalle von [(Cp^{'''}Ni)₂(μ-BzImCOO)] **32** gezüchtet werden. Der Schmelzpunkt des Komplexes **32** beträgt ca. 203-205° C und der Zersetzungspunkt liegt vermutlich bei 241-243° C.

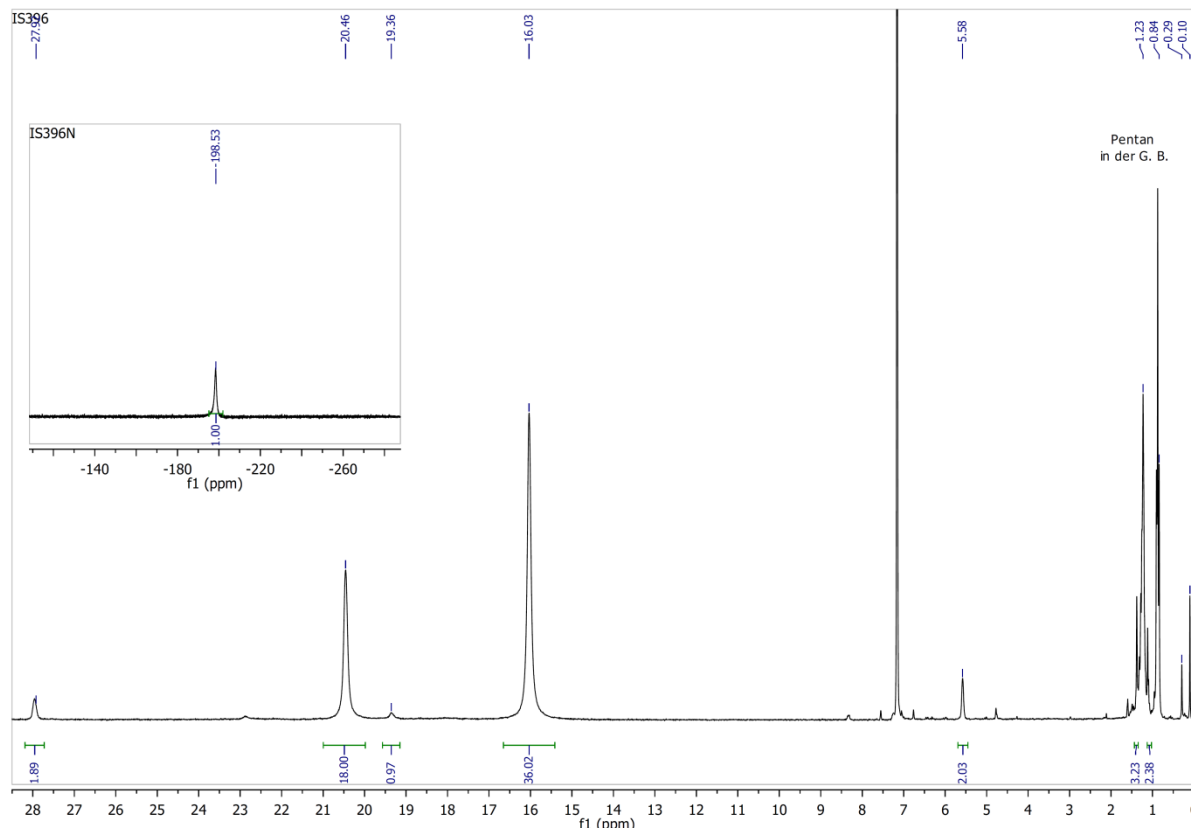
3.5.3.1 ^1H -NMR-Spektrum

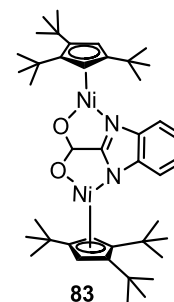
Abbildung 125: ^1H -NMR von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ **32**, C_6D_6 , 200 MHz.

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ **32** wurden mehrere hoch- und tieffeldverschobene Signale detektiert, was den paramagnetischen Charakter der erhaltenen Verbindung beweist (siehe Abbildung 125).

Bei -198,5 ppm wurden die Ringprotonen des Cp''' -Ringes detektiert. Die 18 und 36 Protonen der sechs tert.-Butylgruppen des koordinierten Cp''' -Liganden konnten bei einer chemischen Verschiebung von 16,0 ppm und 20,5 ppm mit der Intensität von 2:1 zugeordnet werden. Die Protonen des verbrückten Benzimidazol-2-carboxylates wurden bei 5,6 ppm (2H), bei 28,0 ppm (2H, br) in Form des Singulett detektiert (siehe Tabelle 58).

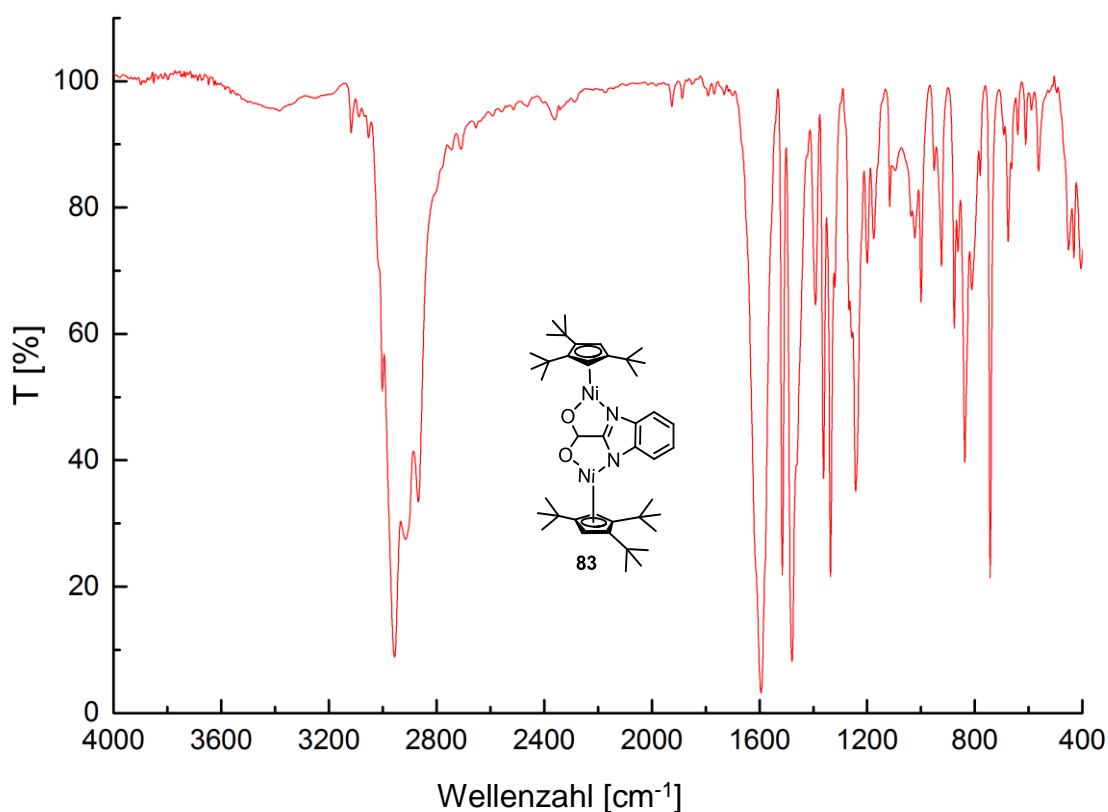
Tabelle 62: Zuordnung der NMR-Signale von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ **32**.

Komplex	Verschiebung, ppm	Halbwertsbreite, Hz	Zuordnung
$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ 32	5,6	11	2H, s, C_6H_4
	16,0	19	36 H, br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
	20,5	25	18 H, br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
	28,0	26	2H, br, C_6H_4
	-198,5	301	s, 4H, Cp-Ring-H



3.5.3.2 IR-Untersuchung

Die Methode der IR-Spektrenaufnahme ist im Kapitel 3.1.1.3 genau erläutert.

Abbildung 126: IR-Spektrum von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ **32**.

Im IR-Spektrum von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ **32** (siehe Abbildung 126) wurden folgende Schwingungsbanden detektiert: 2954 (ss), 2913 (s), 2868 (s), 1594 (ss), 1513 (s), 1480 (ss), 1389 (m), 1362 (s), 1335 (s), 1240 (s), 1199 (w), 1175 (w), 1115 (w), 1019 (w), 1001 (m), 921 (m), 872 (m), 833 (s), 815 (m), 739 (s), 678 (m), 559 (w).

Beim Vergleich des Spektrums des Komplexes **32** mit den IR-Spektren der Ausgangsverbindungen wurde festgestellt, dass (CH₃)Si-Valenz-, (CH₃)Si-rocking- und (CH₃)Si-Deformationsschwingungen nicht mehr vorhanden sind und die charakteristischen Signale der tert.-Butyl-Liganden am Cp'''Ni-Fragment und des BzImCOO-Ligandes im Produkt **32** leicht verschoben detektiert wurden. Somit bestätigt die IR-Untersuchung das Entstehen des [(Cp'''Ni)₂(μ-BzImCOO)]-Komplexes **32**.

3.5.3.3 ESI-MS-Untersuchung

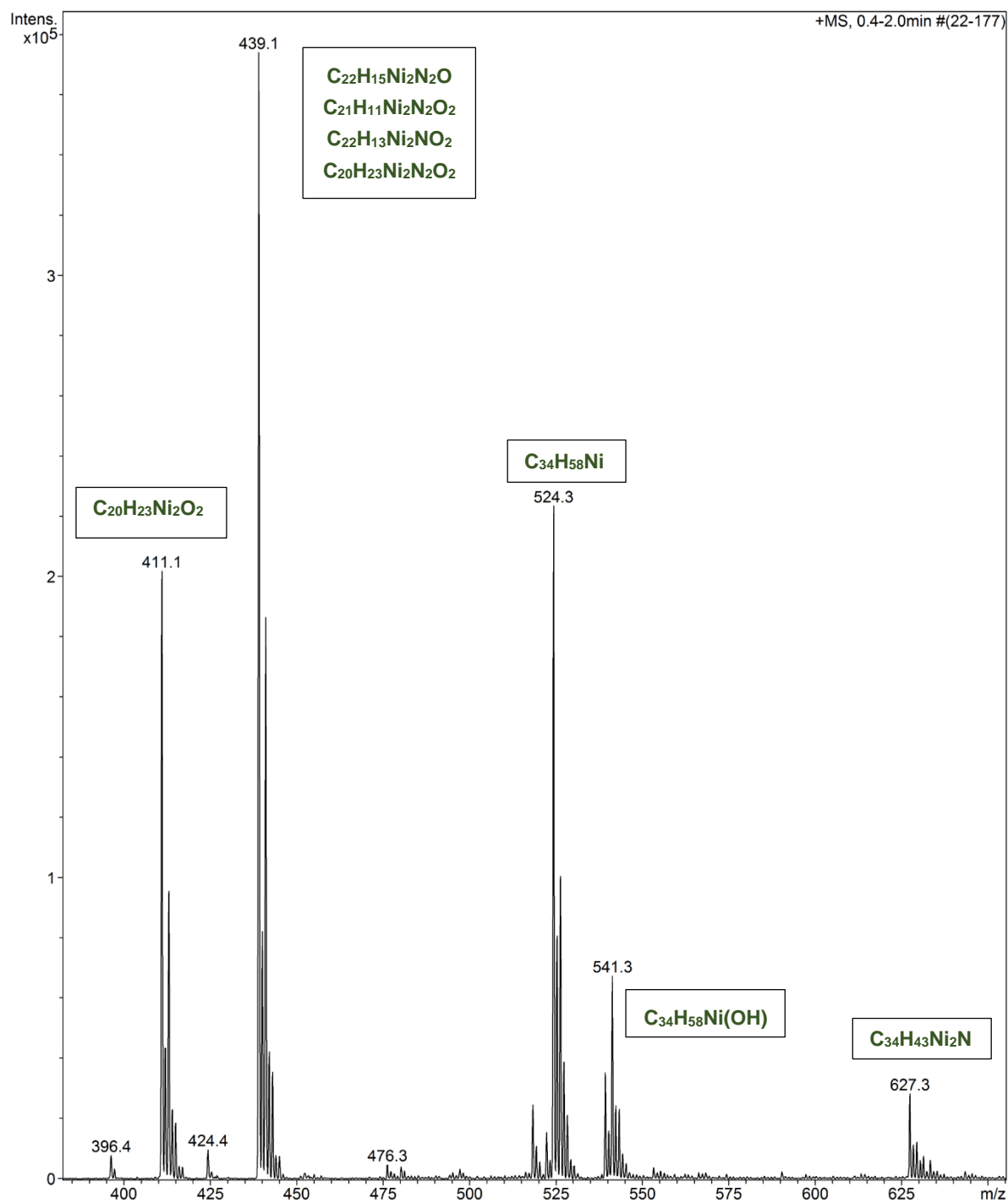


Abbildung 127: Die ESI-MS-Untersuchung von [(Cp''Ni)₂(μ-BzImCOO)] **32**. Gesamte Messung in THF.

Bei der ESI-MS-Untersuchung von **32** wurden mehrere Signale detektiert (siehe Abbildung 127).

Das gewünschte Produkt $[(\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ **32** wurde bei $m/z=627,3$ in Form eines $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{Ni}_2\text{N}_2\text{O}_2$ –Spezies und bei dem $m/z=439,1$ mit verschiedenen möglichen Zuordnungen detektiert (siehe Tabelle 63).

Tabelle 63: ESI-MS Signale des $[(\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ **32**.

Produkt: $[(\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ 32 ; $\text{C}_{42}\text{H}_{63}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{O}_2$; exakte Masse: 743,36				
m/z der Messsignale	Intensität %	abgespaltene Fragmente	Zuordnung	exakte Masse
627,3	8	$[(\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ - 2 x "tBu" - 2 x H	$\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{Ni}_2\text{N}_2\text{O}_2$	627,2
541,3	18	$[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}_2\text{NiOH}]$ bzw. $[\text{Cp}_2^{\prime\prime\prime}\text{NiO}]^+$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}(\text{OH})$ bzw. $[\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{NiO}]^+$	540,38 541,38
524,3	61	$[\text{Cp}_2^{\prime\prime\prime}\text{Ni}]$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}$	524,39
439,1	100	$[(\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ - 5 x "tBu" - 1 x O - 5 x H	$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{O}$	438,99
		oder - 5 x "tBu" - 1 x "CH ₃ " - 6 x H	$\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{O}_2$	438,95
		oder - 4 x "tBu" - 1 x N - 5 x H	$\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NiO}_2$	438,96
		oder - 4 x "tBu" - 1 x C ₆ H ₅	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{O}_2$	438,03
411,1	55	$[(\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ - 4 x "tBu" - 2 x "CH ₃ " - 1 x C ₆ H ₅	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{Ni}_2\text{O}_2$	411,04

Bei der Spezies mit $m/z=411,1$ handelt es sich vermutlich um ein $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{Ni}_2\text{O}_2$ –Fragment.

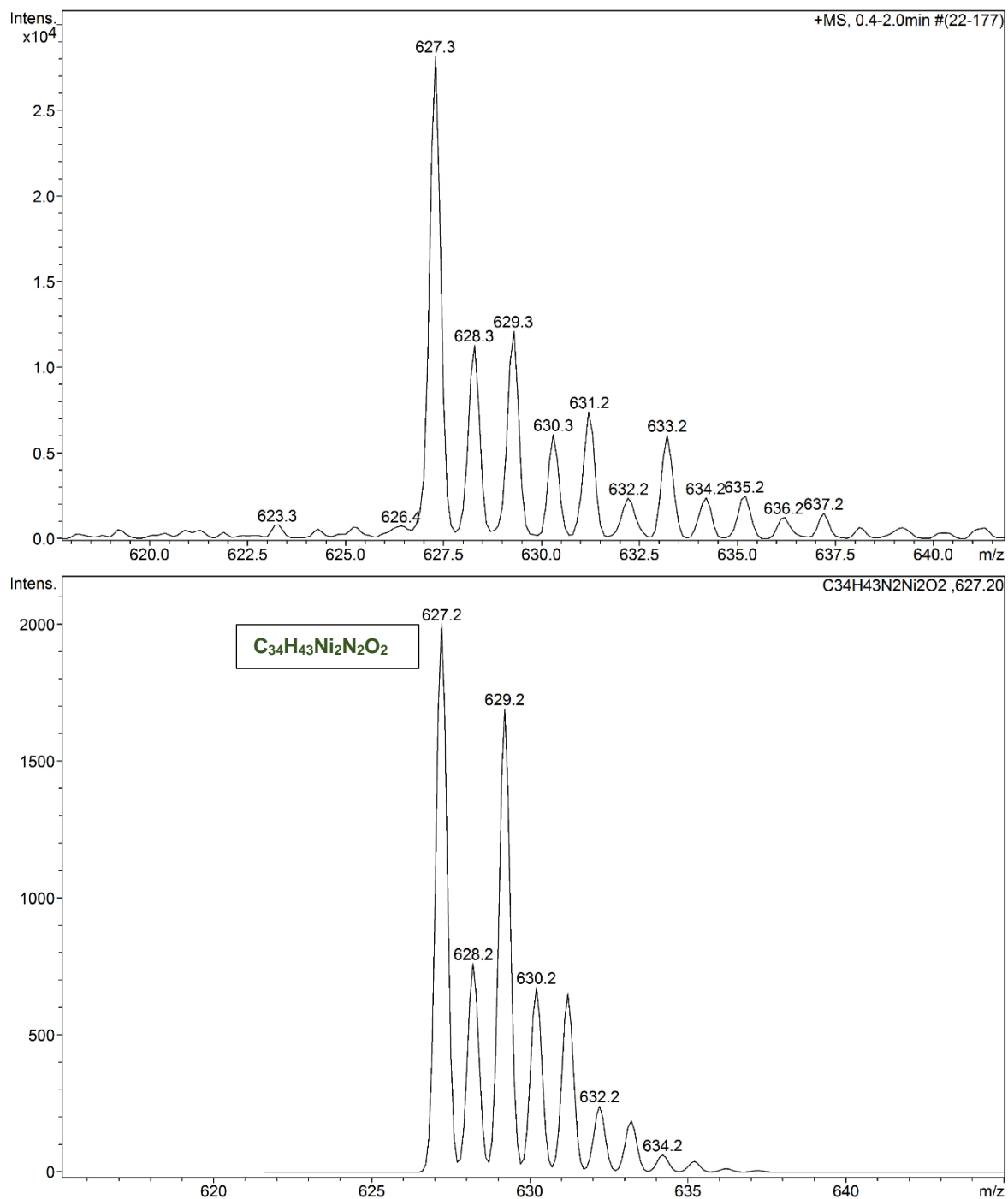


Abbildung 128: Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $C_{34}H_{43}Ni_2N_2O_2$ (unten) und die isolierte Spezies bei $m/z=627,3$ (oben).

Abbildung 128 (oben) zeigt die isolierte Spezies bei $m/z=627,3$. Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $C_{34}H_{43}Ni_2N_2O_2$ (unten) stimmt mit dem der isolierten Spezies nicht so gut überein.

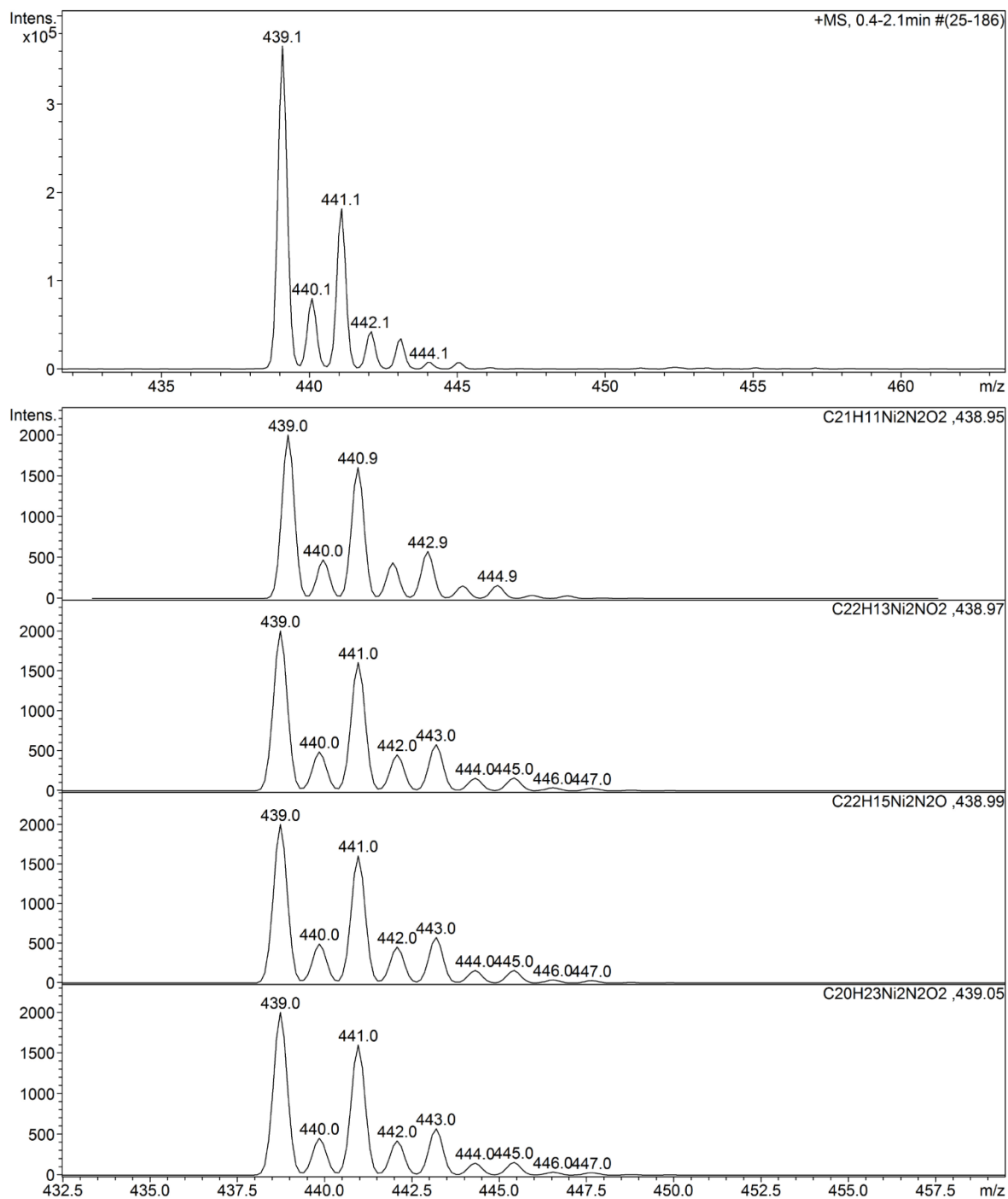


Abbildung 129: Die isolierte Spezies bei $m/z=439,1$ (oben) und mögliche Fragmente mit den simulierten Isotopomerenmustern (unten).

Abbildung 129 zeigt die isolierte Spezies bei $m/z=439,1$ (oben) und mögliche Fragmente mit den simulierten Isotopomerenmustern (unten).

3.5.3.4 Kristallstrukturanalyse

Braune Plättchen des $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ **32** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung auf $+3^\circ\text{C}$ erhalten. Dabei ist es gelungen, für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle zu züchten.

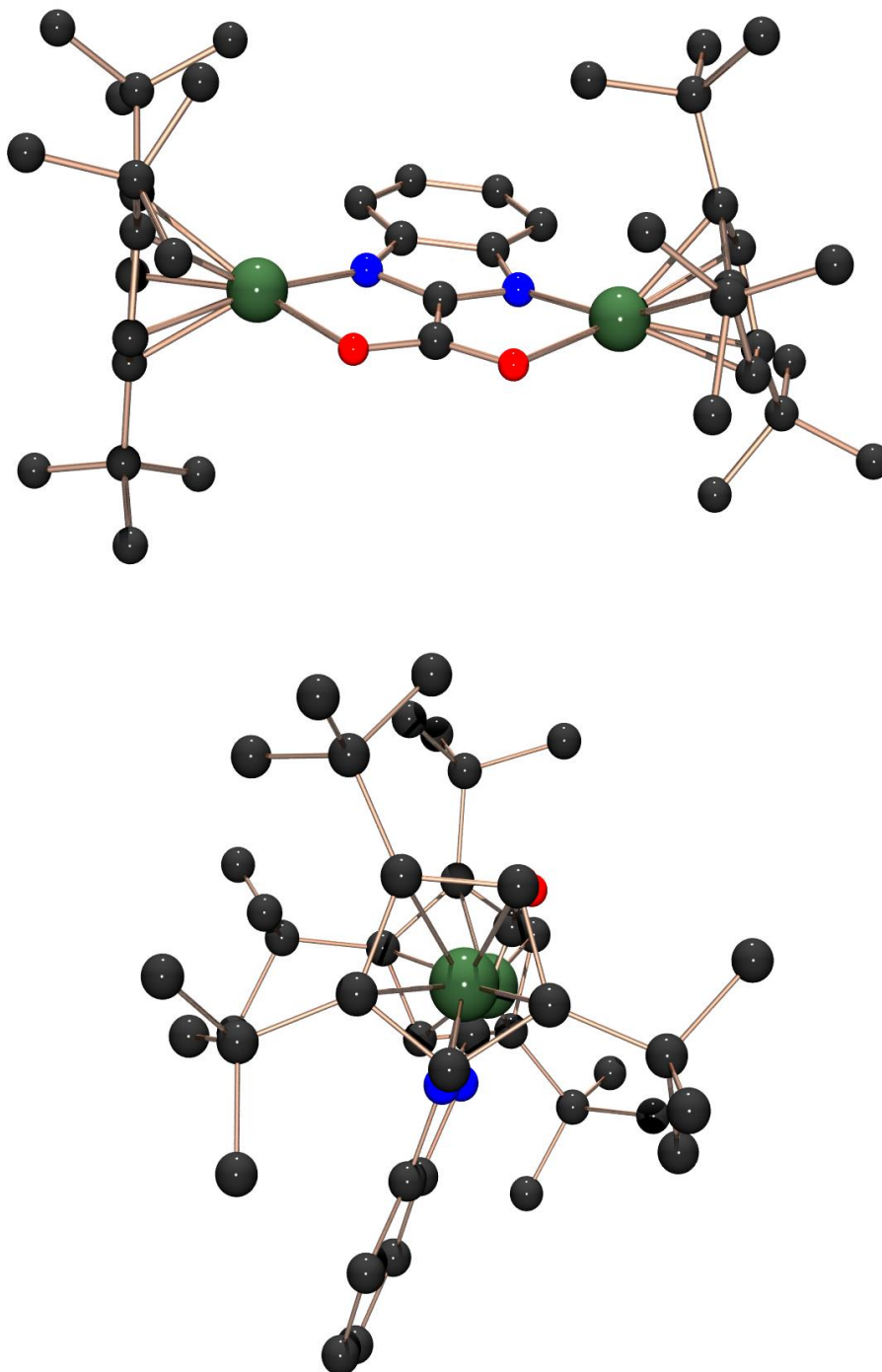
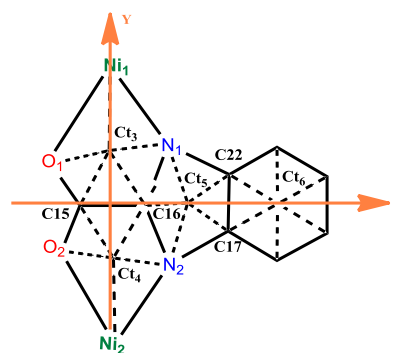


Abbildung 130: Die Kristallstruktur von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ **32**.

Der Strukturplot des Komplexes $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ **32** zeigt (siehe Abbildung 130), dass es sich wie erwartet um einen dimeren Nickelkomplex handelt. Das Molekül kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1. Die beiden planaren Cp''' -Ringe nehmen trotz ihrer sperrigen Substituenten eine ekliptische Anordnung zueinander ein. Entlang der X-Achse ist das Molekül **32** beinahe planar. Der Winkel $\text{Zent}_6\text{C16C15}$ bzw. $\text{Zent}_6\text{Zent}_5\text{C16}$ beträgt $178,92^\circ$ bzw. $179,65^\circ$. Tabelle 64 zeigt ausgewählte Abstände und Winkel.

Tabelle 64: Ausgewählte Abstände und Winkel für **32**.

Abstände, [Å]	Winkel, °
Ni1...Ni2 5,257	$\text{Zent}_6\text{C16C15}$ 178,92
Ni-Cp _{zent} 1,774 1,789 bzw.	$\text{Zent}_6\text{Zent}_5\text{C16}$ 179,65
Cp _{zent1} ...Cp _{zent2} 8,733	Ni1Zent3Zent4 175,86
N1...N2 2,273	Ni2Zent4Zent3 173,37
O1...O2 2,259	N _{BzImCOO} ...Ni...O _{BzImCOO} (N1Ni1O1 bzw. N2Ni2O2) $83,78(6)^\circ$ bzw. $84,16(6)^\circ$
N1C16 1,330(3)	
N2C16 1,328(3)	
N1C22 1,391(3)	
N2C17 1,389(3)	
N _{BzImCOO} ...Ni (Ni1N1 bzw. Ni2N2) 1,9896(16) bzw. 1,9769(17)	



Entlang der Y-Achse ist das Molekül **32** leicht gewinkelt. Die Ni1N1C16C15O1 - und Ni2N2C16C15O2 -Fünfringe nehmen eine Boot-Form an. Der $\text{Ni1Zent}_3\text{Zent}_4$ -Winkel beträgt $175,86^\circ$ und der $\text{Ni2Zent}_4\text{Zent}_3$ -Winkel $173,37^\circ$. Der $\text{N}_{\text{BzImCOO}}\cdots\text{N}_{\text{BzImCOO}}$ ($\text{N1}\cdots\text{N2}$)-Abstand beträgt $2,273\text{ Å}$. $\text{O1}\cdots\text{O2}$ -Abstand erreicht $2,259\text{ Å}$. Der Winkel N1Ni1O1 bzw. N2Ni2O2 ist $83,78(6)^\circ$ bzw. $84,16(6)^\circ$.

Der Abstand zwischen dem Cp'''-Zentroid und dem Ni1 bzw. Ni2 beträgt 1,789 Å bzw. 1,774 Å. Die Entfernung der Nickelkerne Ni1...Ni2 beträgt 5,257 Å. Der Abstand zwischen Cpzent1...Cpzent2 ist entsprechend groß und beträgt 8,733 Å.

Der Abstand Ni...N_{BzImCOO} im Komplex **32** ist geringfügig größer als der im Eisen-Komplex [{Fe(L-N4Me₂)}₂(BzImCooH)]·EtOH von S. Reh [37] (1,975 Å) und beträgt 1,990 bzw. 1,977 Å. Der Winkel N_{BzImCOO}...Ni...O_{BzImCOO} ist auch entsprechend etwas größer und beträgt 83,78(6)° bzw. 84,16(6)° im Gegensatz zum N_{BzImCOO}...Fe...O_{BzImCOO} von 81,4(1)°.

3.5.4 Darstellung von [{Bis(μ³-dimethylglyoximato)trinickel(II)}Bis(η⁵-tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)] **34**

Der nächste Ligand mit dem diamagnetischen quadratisch-planaren Bis(diacetyldioxim)nickel(II)-Komplex **33** als zentraler Baustein wurde mit Diacetyldioxim („Tschugaeffs-Reagenz“) erhalten. Der scharlachrote Ni(HDAD)₂-Komplex (siehe Abbildung 131) dient zur analytischen Bestimmung von Nickel und zu seiner Abtrennung von Cobalt(II), das einen analogen, aber löslichen Komplex bildet [3].



Abbildung 131: Ni(HDAD)₂-Komplex, kristallisiert im Kieselgel. Foto: Elmar Wolfer [137].

Die $\text{Ni}(\text{HDAD})_2$ -Moleküle stapeln sich gerne (der $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ Abstand beträgt 3,25 Å) und bilden einen schwerlöslichen Chelatkomplex **33a** (siehe Abbildung 132).

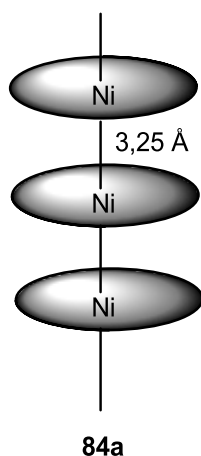
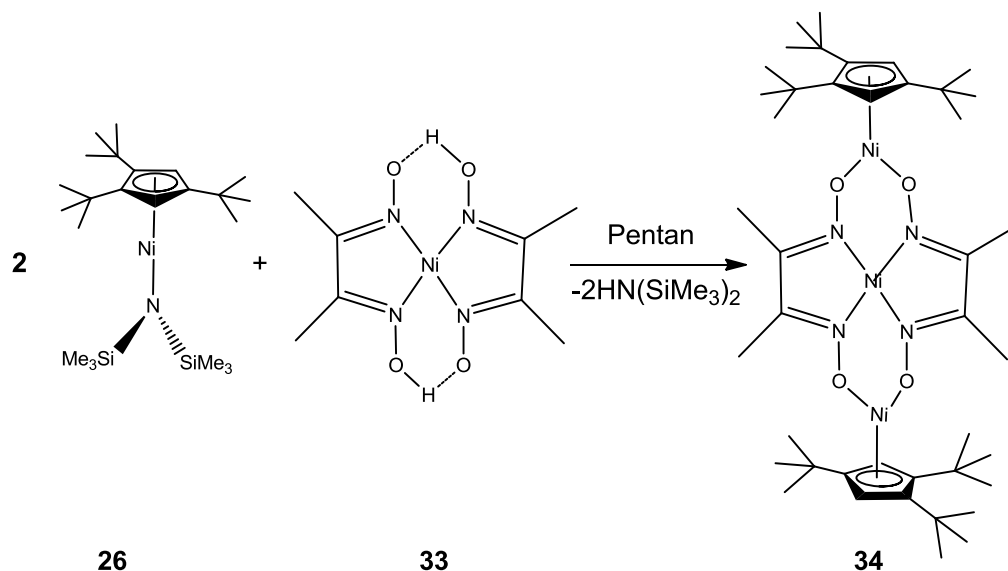


Abbildung 132: $[\text{Ni}(\text{HDAD})_2]_x$ im festen kristallinen Zustand [3].

Im kristallinen Komplex **33a** ist die Koordination von Nickel eher als oktaedrisch anzusehen.

Der Komplex wurde im AC-Analysenpraktikum hergestellt und für die Synthese des $[(\text{Cp}^{\text{'''}})_2\text{Ni}_3(\mu^3\text{-DAD})_2]$ -Komplexes **34** verwendet.



Zur Darstellung von **34** wurde ein Äquivalent des Bis(diacetyldioxim)nickel(II)-Komplexes **33** mit zwei Äquivalenten des einkernigen Nickel(II)-Komplexes $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ **26** bei für 48 Stunden in Pentan gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde ein brauner, mikrokristalliner, in Pentan löslicher und luftempfindlicher Feststoff von $[(\text{Cp}^{\text{'''}})_2\text{Ni}_3(\mu^3\text{-DAD})_2]$ -Komplex **34** in sehr guter Ausbeute und Reinheit isoliert. Durch die Kristallisation aus Pentan bei 3° C in einem Druckschlenkrohr konnten braune RSA-taugliche Kristalle gezüchtet werden. Der

Schmelzpunkt des Komplexes **34** beträgt ca. 198-200° C und der Zersetzungspunkt liegt bei ca. 222-224° C.

Die ^1H -NMR und ESI-MS-Untersuchungen haben bei dem analogen Ansatz von einem Äquivalent $[\text{Cp}'''\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ **26** mit einem Äquivalent $\text{Ni}(\text{HDAD})_2$ **33** die Entstehung des Produktes **34** bewiesen.

Mit Hilfe der Elementaranalyse konnte die Zusammensetzung der Verbindung **34** bestätigt werden. Deshalb wurden damit weitere Charakterisierungen durchgeführt.

3.5.4.1 ^1H -NMR-Spektrum

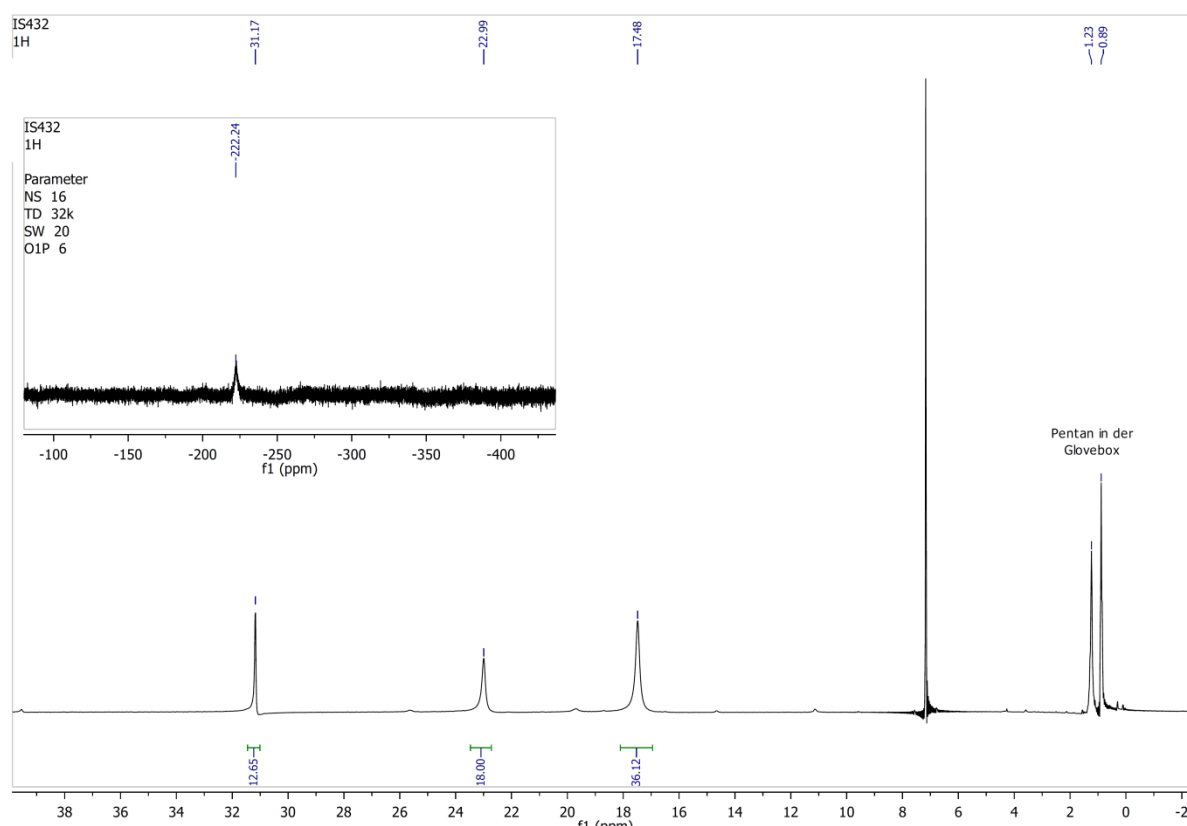
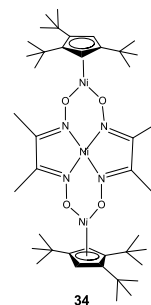


Abbildung 133: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Cp}'''\text{Ni}_3(\mu^3\text{-DAD})_2)]$ -Komplex **34** in C_6D_6 .

Das Protonenspektrum von **34** zeigt den paramagnetischen Charakter des $[(\text{Cp}'''\text{Ni}_3(\mu^3\text{-DAD})_2)]$ -Komplexes. Im ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Cp}'''\text{Ni}_3(\mu^3\text{-DAD})_2)]$ **34** wurden in Deuterobenzol vier verbreiterte Singulets bei 17,5 ppm (36 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), bei 23,0 ppm (18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) und bei 31,2 ppm (12 H, CH_3) detektiert (siehe Tabelle 65).

Tabelle 65: Signalzuordnung im NMR-Spektrum von **34**.

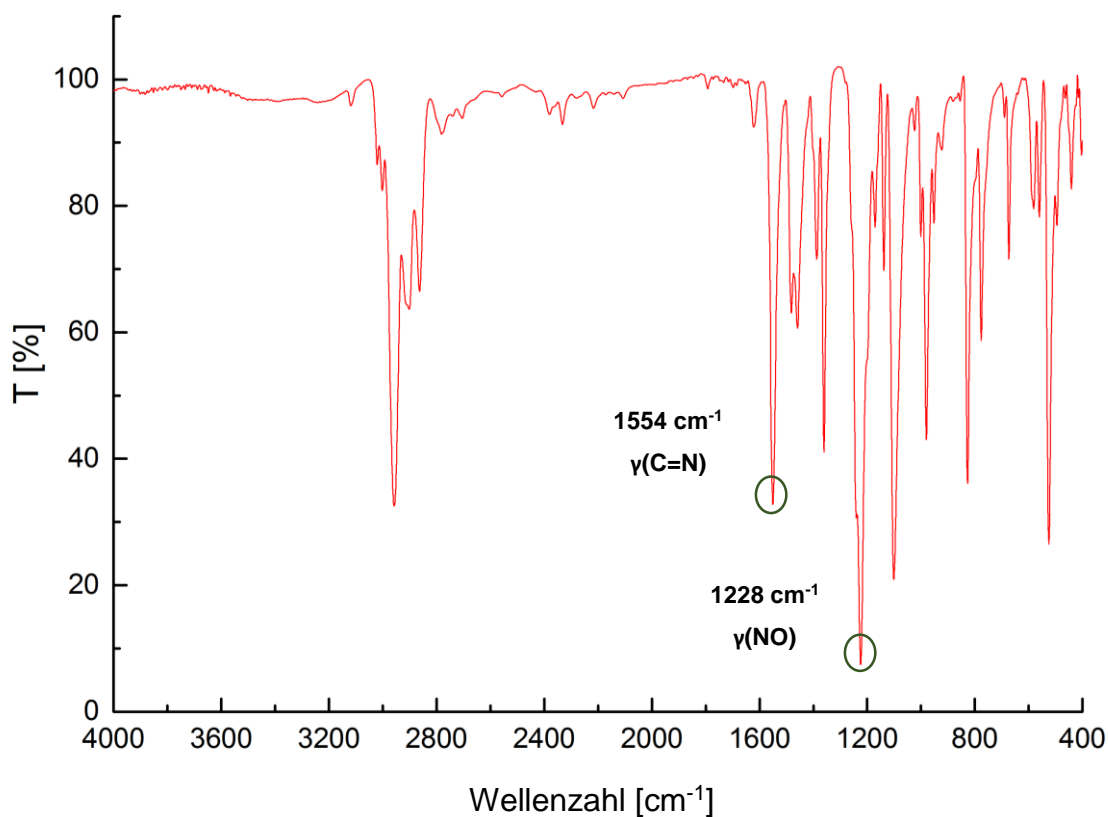
Verschiebung, ppm	Halbwertsbreite, Hz	Zuordnung
17,5 ppm	44,7	s, 36H, C(CH ₃) ₃
23,0 ppm	27,8	s, 18H, C(CH ₃) ₃
31,2 ppm	9,6	s, 12H, CH ₃
-222,2 ppm	641,1	s, 4H, Cp'''-Ring-H



Die Resonanzen bei 17,5 ppm und 23,0 ppm konnten den tert.-Butylgruppen des koordinierten Cp'''-Liganden zugeordnet werden. Das Signal für die vier Methylgruppen der Diacetyldioxim-Liganden erscheint bei 31,2 ppm. Im negativen Bereich ist bei -222,2 ppm das Ringprotonensignal deutlich zu erkennen.

3.5.4.2 IR-Untersuchung

Die Methode der IR-Spektrenaufnahme ist im Kapitel 3.1.1.3 erläutert.

Abbildung 134: IR-Spektrum von [(Cp'''₂Ni₃(μ³-DAD)₂]-Komplex **34**.

Im IR-Spektrum des $[(\text{Cp}^{\text{'''}})_2\text{Ni}_3(\mu^3\text{-DAD})_2]$ -Komplexes **34** wurden folgende Schwingungsbanden detektiert: 2958(s), 2905 (m), 2863 (m), 1551 (s), 1480(m), 1456(m), 1389 (m), 1358 (s), 1225 (ss), 1101 (s), 980 (s), 825 (s), 776(m), 674 (m), 579 (w), 522 (s).

Tabelle 66 zeigt den Vergleich der charakteristischen IR-Schwingungsbanden mit dem $[\text{Ni}(\text{HDAD})_2]$ -Edukt, mit den in der Literatur [38], [39] beschriebenen Ni/Al- und Ni/Zn-Bis(diacetyldioximato)-Komplexen und dem Dreikernkomplex $[(\text{Cp}^{\text{'''}})_2\text{Ni}_3(\mu^3\text{-DAD})_2]$ **34**. Die $\nu(\text{OH})$ -Schwingungsbanden der $[\text{Ni}(\text{HDAD})_2]$ -Ausgangsverbindung sind verschwunden. Die $\nu(\text{C}=\text{N})$ - und $\nu(\text{NO})$ -Banden sind leicht zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die charakteristischen Signale der tert.-Butyl-Liganden am $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Ni}$ -Fragment sind anwesend.

*Tabelle 66: Der Vergleich der charakteristischen IR-Schwingungsbanden mit dem $[\text{Ni}(\text{HDAD})_2]$ -Edukt, mit den in der Literatur [40], [41] beschriebenen Bis(diacetyldioximato)-Komplexen und dem $[(\text{Cp}^{\text{'''}})_2\text{Ni}_3(\mu^3\text{-DAD})_2]$ **34**.*

Komplex	$\nu(\text{OH})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{N})\text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{NO})\text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{OH})\text{ cm}^{-1}$
$[\text{Ni}(\text{HDAD})_2]$ [40]	2350; 1780	1560	1235	900
$[\text{Ni}(\text{HDAD})_2]$ 33 (diese Arbeit)	2361 (w); 1791 (w)	1573 (s)	1236 (ss)	889 (m)
$[\text{Ni}(\text{II})(\text{DAD})_2\{\text{Al}^i\text{Bu}_2\}_2]$ [40]	—	1600	1230	—
$[\text{Ni}(\text{II})(\text{DAD})_2\{\text{ZnC}_6\text{H}_5\}_2]$ [41]	—	1570	1230	—
$[(\text{Cp}^{\text{'''}})_2\text{Ni}_3(\mu^3\text{-DAD})_2]$ 34 diese Arbeit	—	1551 (s)	1225 (ss)	—

3.5.4.3 ESI-MS-Untersuchung

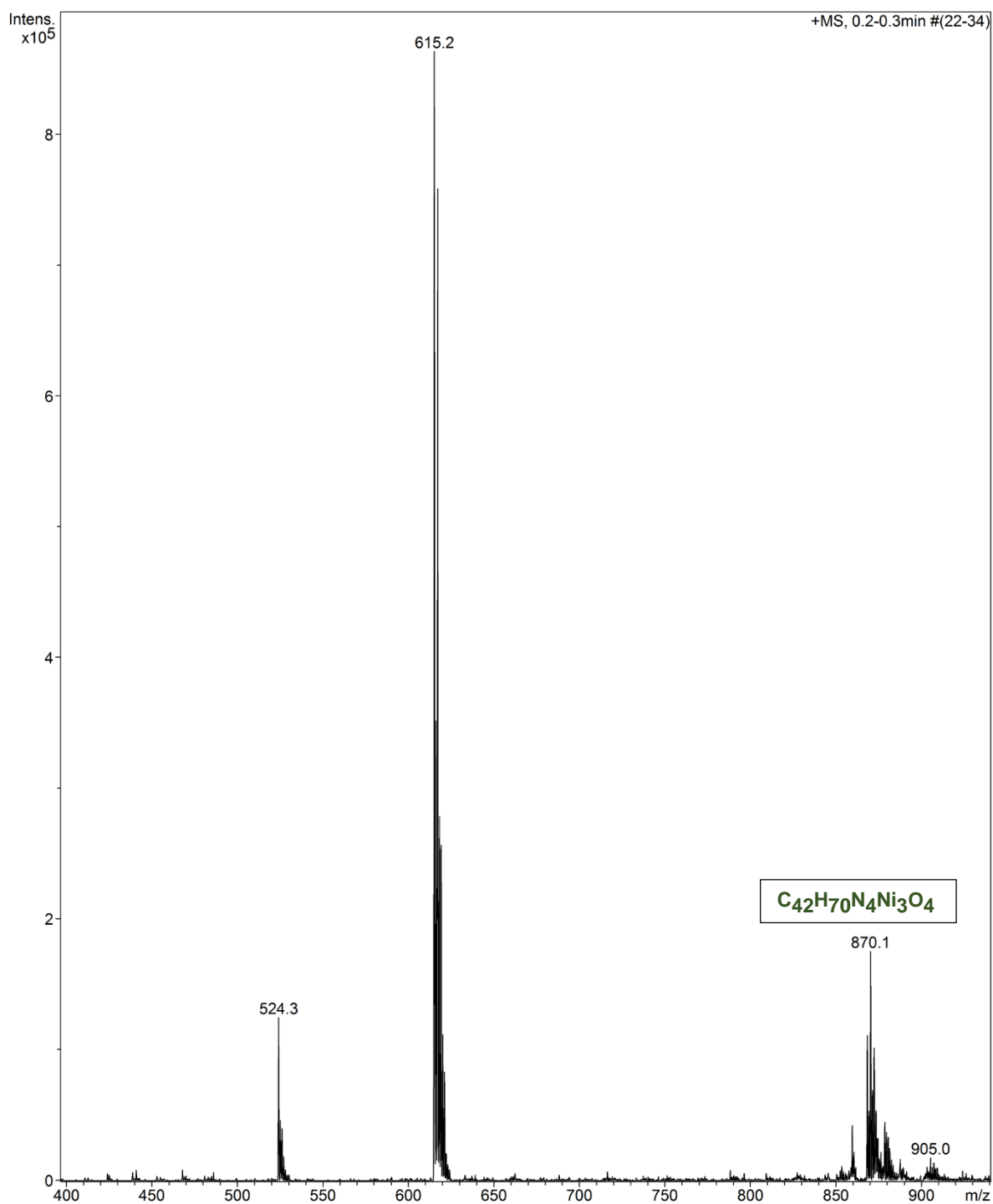


Abbildung 135: ESI-MS-Untersuchung von $[(Cp'''_2Ni_3(\mu^3-DAD)_2)]$ -Komplex **34**. Gesamte Messung.

Im ESI-Massenspektrum von $[(Cp'''_2Ni_3(\mu^3-DAD)_2)]$ -Komplex **34** wurden die bekannten Signale bei $m/z=524,3$ und $m/z\ 615,2$ detektiert (siehe Abbildung 135). Das Produkt **34** wurde bei $m/z=870,1$ als $C_{42}H_{70}N_4Ni_3O_4$ -Fragment detektiert, was dem $[(Cp'''_2Ni_3(\mu^3-DAD)_2)]$ -Komplex

mit einer abgespaltenen Methylgruppe entspricht. Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $C_{42}H_{70}N_4Ni_3O_4$ stimmt mit dem der isolierten Spezies mit $m/z=870,1$ überein (siehe Abbildung 136).

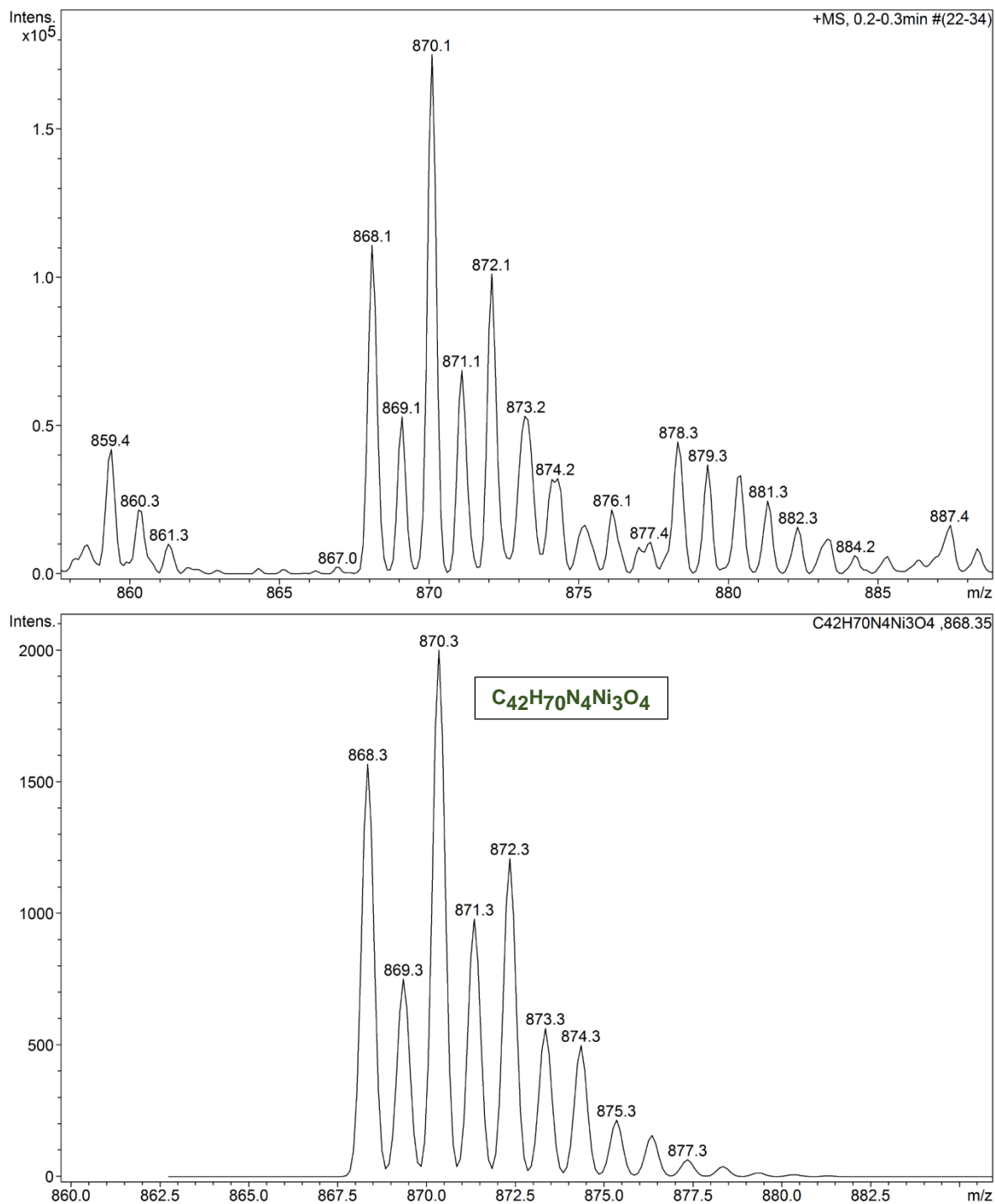


Abbildung 136: ESI-MS-Untersuchung von $[(Cp'''_2Ni_3(\mu^3-DAD)_2)]$ -Komplex **34**. Das simulierte Isotopomerenmuster zur Formel $C_{42}H_{70}N_4Ni_3O_4$ (unten) stimmt mit dem der isolierten Spezies (oben) überein.

3.5.4.4 Magnetische Untersuchungen

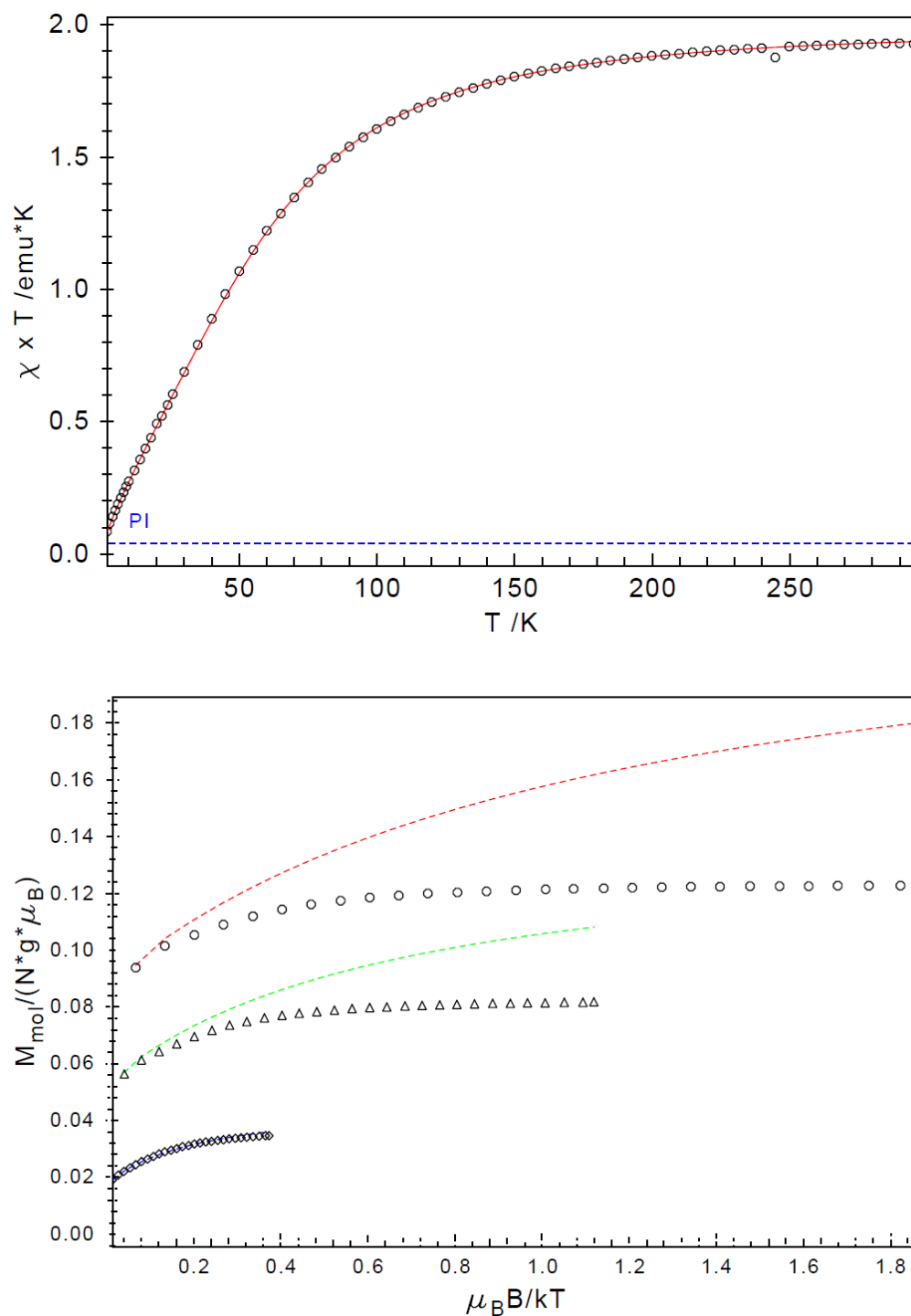


Abbildung 137: Temperaturabhängigkeit von $\chi_{\text{M}}T$ (oben) und Feldabhängigkeit (variable Temperaturvariables Feld) der Magnetisierung (unten) für den $[(\text{Cp}'''\text{Ni}_3(\mu^3\text{-DAD})_2)]$ -Komplex **34**. Die durchgezogenen Linien stellen die berechneten Kurvenanpassungen dar.

Eine von S. Demeshko (Universität Goettingen, AK Meyer) durchgeführte SQUID-magnetometrischen Untersuchung des $[(\text{Cp}_2^{\prime\prime\prime}\text{Ni}_3(\mu^3\text{-DAD})_2)]$ -Komplexes **34** ergab folgende Erkenntnisse. (siehe Abbildung 137 und Anhang D). Die beiden paramagnetischen Nickel(II)-Zentren können als unabhängig, d.h. ohne magnetische Wechselwirkung betrachtet werden. Die Nullfeldaufspaltung ist aber ungewöhnlich hoch und beträgt $D = +132 \text{ cm}^{-1}$. Das dritte Nickel(II)-Zentralatom ist nicht sichtbar und uninteressant. Es handelt sich dabei um ein quadratisch-planares Ni(II)-Kation, das keine ungepaarten Elektronen aufweist.

Die Nullfeldaufspaltung bezeichnet den Energiezustand zwischen den verschiedenen elektronischen Zuständen eines Moleküls in Abwesenheit eines äußeren Magnetfelds und tritt nur dann auf, wenn der Spin größer als $\frac{1}{2}$ ist. Es handelt sich praktisch um die gegenseitige Beeinflussung der ungepaarten Elektronen, von denen ja mehr als eines in einem solchen Molekül vorhanden sind.

Die hohe Nullfeldaufspaltung ist auch interessant, denn die Energiebarriere, die bei den Einzelmolekülmagneten die Relaxation der Magnetisierung verlangsamt, ergibt sich als Produkt aus dieser Nullfeldaufspaltung D und dem Quadrat des Spins: $E = |DS^2|$.

Die spannenden Resultate der Messung von magnetischen Eigenschaften am dreikernigen Nickelkomplex und vor allem die sehr hohe Nullfeldaufspaltung regen an, einen analogen Komplex mit einem high spin Eisen(II)-Fragment herzustellen. Eisen hat $S=2$, daher wäre die Barriere viermal so groß wie im Fall eines Nickelkomplexes. Der Penta-isopropyl-Cp-Ligand würde für eine höhere Symmetrie sorgen, denn möglichst hohe Symmetrie bewahrt den Komplex vor dem „tunneling“ der Magnetisierung. Dabei geht die Magnetisierung auch dann verloren, wenn die Barriere eigentlich hoch ist, weil die Unsymmetrie Möglichkeiten eröffnet, die Barriere zu unterlaufen.

3.5.4.5 Kristallstrukturanalyse

Da die von N. Voiculescu erhaltenen Komplexe $[\text{Ni(II)(DAD)}_2\{\text{Al}^i\text{Bu}_2\}_2]$ [40] und $[\text{Ni(II)(DAD)}_2\{\text{ZnC}_6\text{H}_5\}_2]$ [41] nicht röntgenographisch untersucht wurden, war die Kristallstrukturanalyse des dreikernigen Komplexes $[(\text{Cp}_2^{\prime\prime\prime}\text{Ni}_3(\mu^3\text{-DAD})_2)]$ **34** mit den sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden besonders interessant. Die braunen Kristalle des $[(\text{Cp}_2^{\prime\prime\prime}\text{Ni}_3(\mu^3\text{-DAD})_2)]$ **34** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung auf $+3^\circ \text{ C}$ erhalten. Dabei ist es gelungen, für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle zu züchten.

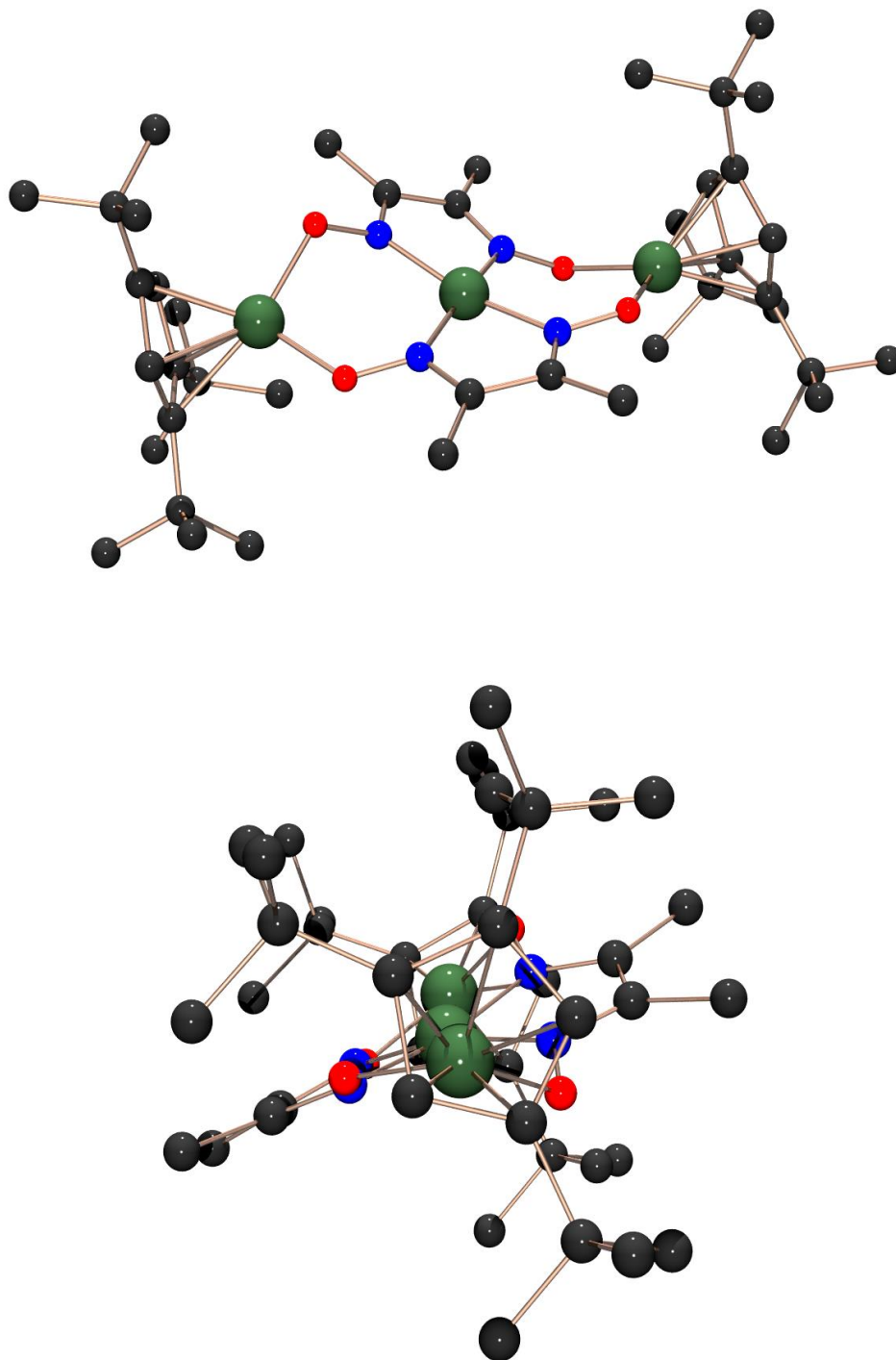
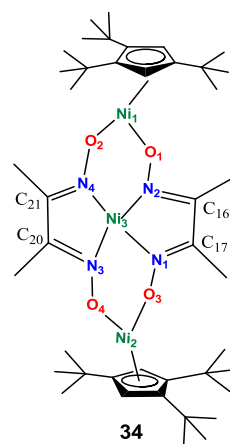


Abbildung 138: Die Kristallstruktur von $[(Cp_2'''Ni_3(\mu^3-DAD)_2)]$ -Komplex **34**.

Der Strukturplot von Komplex **34** zeigt (siehe Abbildung 138), dass es sich, wie erwartet, um einen dreikernigen Nickelkomplex handelt, der in der triklinen Raumgruppe P1 kristallisiert. Die beiden planaren Cp''' -Ringe nehmen trotz ihrer sperrigen Substituenten eine ekliptische Anordnung zueinander ein. Tabelle 67 zeigt ausgewählte Abstände und Winkel.

Tabelle 67: Ausgewählte Abstände und Winkel für **34**.

Abstände, Å	Winkel, °
Ni1...Ni2 7,424	Cp _{zent1} -Ni1-Ni3 165,75
Ni1...Ni3 3,742	Cp _{zent2} -Ni2-Ni3 161,63
Ni2...Ni3 3,693	Ni3N3O4 128,21
Ni-Cp _{zent} bzw. 1,805 1,804	Ni3N4O2 128,43
Cp _{zent1} -Cp _{zent2} 10,883	Ni3N1O3 125,55
O2O1 2,910	Ni3N2O1 126,18
O4O3 2,886	O4Ni2O3 96,64
N4N2 2,874	O2Ni1O1 97,89
N3N1 2,860	N3Ni3N1 98,43
N2O1 bzw. N4O2 1,3291(17) bzw. 1,3345(16)	N4Ni3N2 98,98
N1O3 bzw. N3O4 1,3332(17) bzw. 1,3361(15)	Ni.2O4N3 126,21
N1...Ni3 bzw. N2...Ni3 1,8833(13) bzw. 1,8807(13)	Ni1O2N4 127,36
N3...Ni3 bzw. N4...Ni3 1,8945(13) bzw. 1,8988	
O1...Ni1 bzw. O2...Ni1 1,9280(12) bzw. 1,9317(11)	
O3...Ni2 bzw. O4...Ni2 1,9445(12) bzw. 1,9201(11)	



Der Abstand zwischen dem Zentroid des Cyclopentadiens und dem Ni1 bzw. Ni2 beträgt 1,804 Å bzw. 1,805 Å und ist größer als der im dimeren [Cp''Ni(μ-Br)]₂ **2** (1,787 Å/1,788 Å) und deutlich größer als der im Dinickelocen **3** (1,746 Å /1,747 Å). Der Abstand zwischen dem Ni1 am Cp-Ring und dem zentralen Ni3 beträgt 3,742 Å bzw. 3,693 Å zwischen dem Ni2 am anderen Cp-Ring und dem zentralen Ni3.

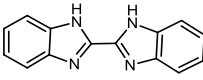
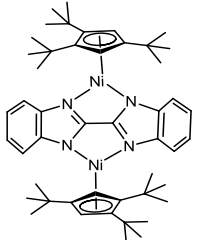
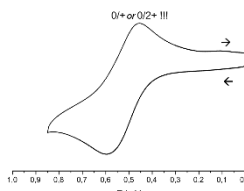
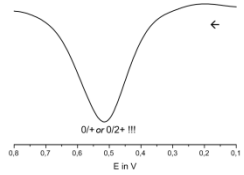
Der Abstand zwischen Ni1...Ni3-Kerne beträgt 3,742 Å und ist größer als im linearen dreikernigen Nickel(II)-Komplex von Saha [45]. Der Abstand zwischen Ni2...Ni3 erreicht 3,693 Å. Die

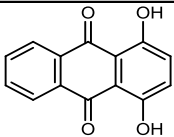
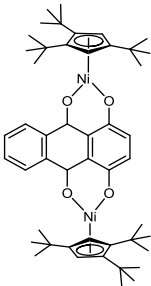
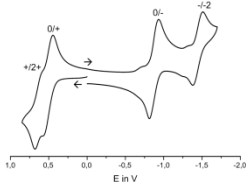
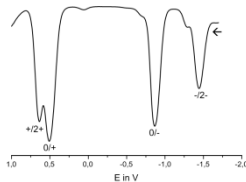
Entfernung zwischen den Ni1...Ni2-Kernen erreicht 7,424 Å und ist etwas kleiner im Vergleich zum dreikernigem Cluster von Nie [43] (7,6801(7) Å).

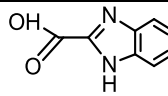
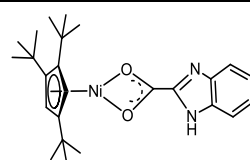
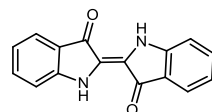
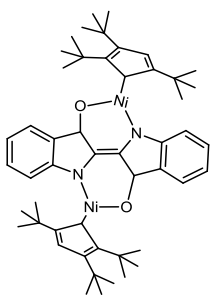
Das Molekül ist nicht planar. Die Ni1O2N4Ni3N2O1- bzw. Ni3N3O4O3N1-Sechsringe sowie Ni3N4C21C20N3- bzw. Ni3N1C17C16N2-Fünfringe sind gegeneinander verdreht. Der N4Ni3N1-Winkel beträgt 166,14° und N2Ni3N3 beträgt 169,99°. Der Abstand N1...Ni3 bzw. N2...Ni3 bzw. N3...Ni3 bzw. N4...Ni3 beträgt 1,8833(13) Å bzw. 1,8807(13) Å bzw. 1,8945(13) Å bzw. 1,8988 Å. Der Abstand O1...Ni1 bzw. O2...Ni1 beträgt 1,9280(12) Å bzw. 1,9317(11) Å und O3...Ni2 bzw. O4...Ni2 erreicht 1,9445(12) Å bzw. 1,9201(11) Å.

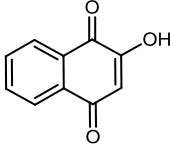
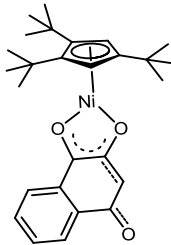
3.5.5 Weitere Nickel-Halbsandwichkomplexe

Dieses Kapitel zeigt orientierende Versuche für die Herstellung weiterer Nickel-Halbsandwichkomplexe (siehe Tabelle unten und Anhang) ausgehend vom Komplex [Bis(trimethylsilyl)amido]-(η^5 -tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel(II). Im Rahmen dieser Arbeit konnten sie nicht ausreichend untersucht werden. Die neuen Nickel-Halbsandwichkomplexe könnten interessante magnetische und/oder Redox-Eigenschaften aufweisen, deshalb stellen sie ein gutes Ausgangsmaterial für weitere Forschung dar.

Ligand/ Reaktion Edukt 26 : Ligand	Produkt/ Strukturvorschlag	Produkt- eigenschaften	CHN-Analyse				NMR-Signale/ vorläufige Zuordnung	ESI-MS-Signale / vorläufige Zuordnung	IR-Signale, cm ⁻¹									
<div></div> <div>35</div> <div>BiBzImH₂ 2,2'-Bibenzimidazol</div> <div>Pentan, RT, 24 h 2:1</div>	<div></div> <div>37</div> <div>[(Cp''Ni)₂(μ-BiBzIm)]</div>	<div>86%, braun, pentanlöslich, luftempfindlich</div> <div>Elektrochemische , Eigenschaften:</div> <div></div> <div></div>	<table><tr><td></td><td>C%</td><td>H%</td><td>N%</td></tr><tr><td>ber</td><td>70,44</td><td>8,37</td><td>6,85</td></tr><tr><td>gef</td><td>68,46</td><td>8,63</td><td>6,73</td></tr></table>		C%	H%	N%	ber	70,44	8,37	6,85	gef	68,46	8,63	6,73	<div>paramagnetisch</div> <div>10,0 ppm (36 H, Cp''')</div> <div>14,7 ppm (18H, Cp''')</div> <div>16,6 ppm (2H)</div> <div>22,30 ppm (2H)</div> <div>26,5 ppm (4H)</div> <div>-137,1 ppm (4 Ringpro- tone)</div>	<div>C₄₈H₆₈N₄Ni₂</div> <div>exakte Masse 816,4</div> <div>524,3: C₃₄H₅₈Ni</div> <div>669,1: C₃₆H₆₀N₄Ni₂</div> <div>Produkt -</div> <div>2 x C₆H₄</div> <div>759,1: C₄₈H₆₈Ni₂</div> <div>Produkt -</div> <div>2 x N₂</div> <div>816,2:</div> <div>C₄₈H₆₈N₄Ni₂</div> <div>Produkt, (monoisoto- pomerer Muster stimmt überein)</div>	<div>2958(ss), 2925 (s),</div> <div>2868(m), 2358(w),</div> <div>2335(w), 2335(w),</div> <div>1609(m), 1555(w),</div> <div>1476(w), 1449(s),</div> <div>1392(s), 1358(s),</div> <div>1308(w), 1259(m),</div> <div>1244(m), 1096(w),</div> <div>1016(w), 803(w),</div> <div>742(ss)</div>
	C%	H%	N%															
ber	70,44	8,37	6,85															
gef	68,46	8,63	6,73															

Ligand/ Reaktion	Produkt/ Strukturvorschlag	Produkt- eigenschaften	CHN-Analyse	NMR-Signale/ vorläufige Zuordnung	ESI-MS-Signale / vorläufige Zuordnung	IR-Signale, cm ⁻¹												
Edukt 26 : Ligand																		
<div></div> <div>38 Chinizarin (ChinizarinH₂)</div> <div>1,4-Dihydroxy-9,10- anthrachinon</div> <div>Pentan, RT, 3 d 2:1</div>	<div></div> <div>39 [(Cp''Ni)₂(μ-Chinizarin)]</div>	<div>64%, lilabraun, pentanlöslich, luftempfindlich</div> <div>Sehr gut durch Abdun- sten bei RT und bei -3°C kristallisierbar, jedoch waren die Kristalle nicht RSA tauglich.</div> <div>Elektrochemische Eigenschaften:</div> <div></div> <div></div> <div>T_{Schm.}/ T_{Zer.}: geht ohne zu schmelzen bei 215°C kaputt</div>	<table><tr><td></td><td>C%</td><td>H%</td><td>N%</td></tr><tr><td>ber</td><td>69,93</td><td>8,07</td><td>-</td></tr><tr><td>gef</td><td>69,60</td><td>8,11</td><td>-</td></tr></table>		C%	H%	N%	ber	69,93	8,07	-	gef	69,60	8,11	-	<div>paramagnetisch</div> <div>22,5 ppm (18H, Cp''')</div> <div>17,4 ppm (36 H, Cp''')</div> <div>24,1 ppm (2H,)</div> <div>21,0 ppm (2H)</div> <div>20,03 ppm (2H)</div> <div>-220,7 ppm (4 Ringproto- ne)</div> <div>18,74 ppm (4H) und 11,2 ppm (2H) als Verun- reinigung</div>	<div>C₄₈H₆₆Ni₂O₄</div> <div>exakte Masse 822,37</div> <div>524,4: C₃₄H₅₈Ni</div> <div>615,13: C₃₄H₅₈Ni(OH)₂</div> <div>714,5: C₄₀H₅₄Ni₂O₄ Produkt - 1x C₆H₅ -2 x CH₃</div> <div>1126,5* → 822,3 C₄₈H₆₈Ni₂O₄ Produkt</div> <div>822,3* → 764,3 (Produkt -C₄H₁₀) (Muster stimmt über- ein)</div>	<div>2959(s); 2916(m);</div> <div>2867(m);</div> <div>1542(ss);</div> <div>1458(m);</div> <div>1402(ss);</div> <div>1359(m); 1301(m);</div> <div>1261(s); 1253(s);</div> <div>1164(m); 1141(m);</div> <div>1101(m); 1029(m);</div> <div>979(m); 913(w);</div> <div>851(m); 830(m);</div> <div>799(m); 716(m);</div> <div>677(w); 546(w);</div> <div>450(m)</div>
	C%	H%	N%															
ber	69,93	8,07	-															
gef	69,60	8,11	-															

Ligand/ Reaktion Edukt 26 : Ligand	Produkt/ Strukturvorschlag	Produkt- eigenschaften	CHN-Analyse				NMR-Signale/ vorläufige Zuordnung	ESI-MS-Signale / vorläufige Zuordnung	IR-Signale, cm ⁻¹									
<div></div> <div>31</div> <div>BzImCOOH</div> <div>Benzimidazol-2- carbonsäure</div> <div>Pentan, RT, 48 h 1:1</div>	<div></div> <div>45</div> <div>[(Cp'''Ni)(BzImCOO)]</div>	70 %, orange löslich in CH ₂ Cl ₂ und THF, luftempfindlich.	<table><tr><td></td><td>C%</td><td>H%</td><td>N%</td></tr><tr><td>ber</td><td>66,25</td><td>7,56</td><td>6,18</td></tr><tr><td>gef</td><td>65,16</td><td>7,59</td><td>6,23</td></tr></table>		C%	H%	N%	ber	66,25	7,56	6,18	gef	65,16	7,59	6,23	paramagnetisch 11,4 ppm (18H, Cp''') 14,4 ppm (9 H, Cp''') 12,5 ppm (1H) 16,4 ppm (2H) 18,3 ppm (1H) 21,3 ppm (1H) -123,4 ppm (2 H Ringpro- tone)	C ₂₅ H ₃₄ N ₂ NiO ₂ exakte Masse 452,20 716,3; 699,3; 627,3; 524,3; 452,4 (Produkt)	3080(w); 2958(s); 2905(s); 2870(s); 2745(w); 2616(w); 1655(ss); 1590(m); 1525(w); 1469(s); 1385(s); 1362(m); 1324(s); 1301(m); 1236(m); 1023(m); 849(m); 746(s)
	C%	H%	N%															
ber	66,25	7,56	6,18															
gef	65,16	7,59	6,23															
<div></div> <div>41</div> <div>Indigo (IndigoH₂)</div> <div>2,2'-Bis(2,3-dihydro-3- oxoindolyliden)</div> <div>Pentan, RT, 4 d 1:1, 1:2</div>	<div></div> <div>42</div> <div>[(Cp'''Ni)₂(μ-Indigo)]</div>	89 % (bei 2:1), schwarz-violettes Pul- ver, schwerlöslich in Pentan, mäßig löslich in Toluol, luftempfindlich. Bei der Kristallisation aus Toluol bei -3°C, Cokristallisation mit C ₆ F ₆ und Anthracen sowie Abdunsten mithilfe ausgeheizten Gummi- stückchen konnten keine RSA-taugliche Kristalle gewonnen werden. T _{Schm.} / T _{Zer.} : geht ohne zu schmelzen bei 237°C kaputt	<table><tr><td></td><td>C%</td><td>H%</td><td>N%</td></tr><tr><td>ber</td><td>70,95</td><td>8,10</td><td>3,31</td></tr><tr><td>gef</td><td>70,73</td><td>8,42</td><td>3,53</td></tr></table>		C%	H%	N%	ber	70,95	8,10	3,31	gef	70,73	8,42	3,53	paramagnetisch 20,6 ppm (18H, Cp''') 15,7 ppm (36 H, Cp''') 21,3 ppm (4H, Ph) 35,4 ppm (2H, Ph) 20,03 ppm (2H, Ph) 9,3 ppm (2H, Ph) -210,24 ppm (4H Ringpro- tone)	C ₅₀ H ₆₈ N ₂ Ni ₂ O ₂ exakte Masse 844,40 901,2 844,1 Produkt (Muster stimmt)	2954(s); 2913(m); 2864(m); 2358(w); 1602(s); 1537(ss); 1480(s); 1438(s); 1362(m); 1316(s); 1308(s); 1255(s); 1225(m); 1179(ss); 1152(m); 1088(ss); 841(m); 757(m); 727(m); 617(m); 571(m)
	C%	H%	N%															
ber	70,95	8,10	3,31															
gef	70,73	8,42	3,53															

Ligand/ Reaktion Edukt 26 : Ligand	Produkt/ Strukturvorschlag	Produkt- eigenschaften	CHN-Analyse	NMR-Signale/ vorläufige Zuordnung	ESI-MS-Signale / vorläufige Zuordnung	IR-Signale, cm ⁻¹												
<div></div> <div>43 Henna (HennaH)</div> <div>2-Hydroxy- 1,4-naphtochinon</div> <div>Pentan, RT, 3 d 1:1</div>	<div></div> <div>44 [(Cp''Ni)(Henna)]</div>	<div>90 %, dunkelblauviolett pentanlöslich, extrem luftempfindlich.</div> <div>An der Luft geht die Lösung augenblicklich kaputt und wechselt die Farbe von dunkelblauviolett nach dunkelrotviolett</div> <div>T_{Schm.} / T_{Zer.}: 123°C / 135°C</div>	<div>C₂₇H₃₄NiO₃</div> <table><tr><th></th><th>C%</th><th>H%</th><th>N%</th></tr><tr><td>ber</td><td>69,70</td><td>7,37</td><td>-</td></tr><tr><td>gef</td><td>68,39</td><td>8,64</td><td>-</td></tr></table>		C%	H%	N%	ber	69,70	7,37	-	gef	68,39	8,64	-	<div>paramagnetisch</div> <div>8,4 ppm (18H, Cp'')</div> <div>9,9 ppm (9 H, Cp'')</div> <div>11,45 ppm (1H)</div> <div>11,47 ppm (1H)</div> <div>23,0 ppm (1H)</div> <div>28,67 ppm (1H)</div> <div>28,84 ppm (1H)</div> <div>-47,8 ppm (2H, Ringprotonen ?)</div>	<div>C₂₇H₃₄NiO₃</div> <div>exakte Masse 464,19</div> <div>697,2*→</div> <div>464,0 Produkt; 585,1 und 641,1</div> <div>615,13:</div> <div>C₃₄H₅₈Ni(OH)₂</div> <div>524,4:</div> <div>C₃₄H₅₈Ni</div> <div>468,1: Produkt + 4H (Muster stimmt)</div>	<div>2958(ss);</div> <div>2913(m); 2864(m);</div> <div>1575(ss);</div> <div>1537(m); 1495(m);</div> <div>1445(s); 1389(s);</div> <div>1358(s); 1289(m);</div> <div>1259(s); 1206(ss);</div> <div>1172(m); 1088(s);</div> <div>1009(m); 883(ss);</div> <div>833(s); 768(m)</div>
	C%	H%	N%															
ber	69,70	7,37	-															
gef	68,39	8,64	-															

4 Experimenteller Teil

4.1 Arbeitstechniken und Geräte

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss und unter einer Stickstoff bzw. Argon-Schutzgasatmosphäre (Inertgas Stickstoff 5.0 bzw. Argon 5.0) mittels Schlenktechnik oder in einer Glovebox der Firma MBraun, Garching (Inertgas Argon 5.0) durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden mittels Standardmethoden getrocknet, destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt, um Spuren von Wasser und Sauerstoff auszuschließen [138], [139].

Tabelle 68 zeigt die im Arbeitskreis üblicher Weise dafür verwendeten Trockenmittel.

Tabelle 68: verwendete Trockenmittel

Lösungsmittel	Trockenmittel
Benzol-d6	Na/K-Legierung
Tetrahydrofuran-d8	K
Toluol-d8	Na
Dichlormethan	P ₂ O ₅
Diethylether	über KOH vorgetrocknet, Na/K-Legierung
Dimethoxyethan	Na/K-Legierung
Pentan	Na/K-Legierung
Tetrahydrofuran	K
Toluol	Na
Acetonitril	P ₂ O ₅
Tetradecan	Na
Cyclohexan	K
Hexamethyldisiloxan	CaH ₂

Elementaranalyse

Die CHN-Analyse wurden von Frau *B. Dusch* und Frau *J. Ellmer* im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern mit einem Gerät des Typs „Vario Micro Tube“ der Firma Elementar Analysentechnik/Hanau durchgeführt. Die luft- und hydrolyseempfindlichen

Substanzen wurden in einer Glovebox unter Argonatmosphäre in Zinnkapseln abgefüllt und dicht verschlossen.

Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden an Puls-FT-NMR-Geräten der Firma Bruker aufgenommen. Dabei handelte es sich um Geräte vom Typ „Avance 400“ (Messfrequenzen: ^1H -NMR: 400.13 MHz, ^{13}C -NMR: 100.61 MHz) und „Avance 600“ (Messfrequenzen: ^1H -NMR: 600.13 MHz, ^{13}C -NMR: 150.90 MHz). Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in der δ -Skala in ppm. Die Kopplungskonstante J wird in Hertz (Hz) angegeben, wobei das Vorzeichen nicht berücksichtigt wird. Als interner Standard bei ^1H -NMR-Spektren dienen die Restprotonen der deuterierten Lösungsmittel (CDCl_3 : 7.26 ppm, C_6D_6 : 7.16 ppm, Toluol- d_8 : 7.09 ppm, THF- d_8 : 3.58 ppm), bei ^{13}C -NMR-Spektren die natürlich vorkommenden ^{13}C -Atome der deuterierten Lösungsmittel (CDCl_3 : 77.16 ppm, C_6D_6 : 128.06 ppm, Toluol- d_8 : 137.86 ppm, THF- d_8 : 67.57 ppm) [140], [141]. Die Multiplizitäten der auftretenden Signale werden durch folgende Abkürzungen gekennzeichnet: s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett von Dubletts), t (Triplet), m (Multiplett) und br (breites Signal ohne erkennbare Aufspaltung).

Massenspektrometrie

Elektrospray-Ionisations-Massenspektren (ESI-MS) wurden an einem Bruker „Esquire 3000plus“ mit Ionenfalle aufgenommen. Hierbei wurde die Ionenquelle zur positiven Ionisation des Elektrosprays genutzt. Scangeschwindigkeit: 1650 m/z bei maximaler Auflösung des Scanmodus (0,3 FWHM/(m/z)). Der Scanbereich lag zwischen 50 und 1500 m/z. Die Probelösungen mit Konzentrationen zwischen 10^{-4} bis 10^{-6} mol/l wurden in trockenem und entgastem THF oder Acetonitril vermessen. Als Trägergas diente Stickstoff. Das Gerät wurde mittels Bruker „EsquireControl 5.3“ Software bedient und die Spektren mithilfe von Bruker „DataAnalysis 3.4“ Software bearbeitet.

Röntgenstrukturanalyse

Die Messung der Festkörperstrukturen erfolgte unter Nutzung eines Diffraktometers des Typs „Gemini Ultra“ der Firma Oxford Diffraction. Zur Erstellung der Strukturen wurden das Strukturlösungsprogramm SIR97[131] und das Strukturverfeinerungsprogramm SHELXL-97[132] verwendet.

IR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektren wurden an einem FT/IR-4100typeA-JASCO-Gerät aufgenommen. Die zu untersuchende Verbindung wurde als KBr-Pressling bei RT vermessen.

GC

Die GC-Spektren zur Kontrolle der Ligandsynthesen wurden an einem Shimadzu GC-17A mit Flammenionisationsdetektor aufgenommen. Dabei wurde eine Säule von Supelco verwendet, die mit Poly(95%dimethyl/5%diphenyl)siloxan beschichtet ist (30 m Länge, 0.32 mm Innendurchmesser und 0.25 µm Film). Die Injektortemperatur betrug 70 °C, die Detektortemperatur 280 °C und die Säulentemperatur 70 °C, diese wurde mit einer Heizrate von 50 °C/min bis auf 280 °C erhöht.

GC-MS

Die GC-Massenspektren wurden an einem Varian 3900 Gaschromatographen und einem Varian Saturn 2100T Massenspektrometer aufgenommen.

Schmelzpunktbestimmung

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde ein Gerät des Typs „SMP-20“ der Firma Büchi verwendet. Die kleine Menge der luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden unter Schutzatmosphäre in eine Glaskapillare abgefüllt und unter vermindertem Druck (10^{-2} mbar) abgeschmolzen. Zum Erhitzen der Proben wurde Rotitherm-H-Öl mit einem Temperaturbereich von 0 °C bis 250 °C verwendet. Um die Reproduzierbarkeit der Schmelzpunkte sicher zu stellen, wurde jede Probe mindestens zweimal vermessen. Um den Zersetzungspunkt richtig zu bestimmen, wurde auch getestet, dass die erstarrte Probe nach der Schmelzpunktbestimmung wieder denselben Schmelzpunkt liefert.

4.2 Ausgangsverbindungen

4.2.1 NiBr₂·DME

9,58 g (163 mmol) Nickelpulver wurden in 250 mL trockenem DME suspendiert. Bei 0 °C wurden innerhalb von 2,5 h 8,4 mL (164 mmol) Brom in 75 mL DME gelöst langsam zugetropft. Während des Zutropfens löste sich das Nickelpulver langsam auf und die Reaktionslösung färbte sich orange-rot. Danach wurde die entstandene Suspension aufgetaut und weitere 5 h bei RT gerührt. Das ausgefallene ockerfarbene NiBr₂·DME wurde auf einer Fritte gesammelt, mit insgesamt 400 mL Petrolether gewaschen und anschließend am Ölpumpenvakuum getrocknet. Danach erfolgte eine Aufarbeitung über eine Extraktionsfritte mit siedendem DME. Nach Extraktionsdauer von 3-5 Tagen befand sich das vom Nickelpulver befreite Produkt im Lösungsmittelkolben. Anschließend wurde das DME am Ölpumpenvakuum entfernt und das NiBr₂·DME getrocknet. Das so gewonnene lachsfarbene Produkt enthält keine Spuren von

nicht umgesetztem Nickelpulver und ist von sehr guter Qualität. Das $\text{NiBr}_2\cdot\text{DME}$ wurde nach Hausvorschrift im AC-Praktikum hergestellt [32], [33].

4.2.2 $[\text{}^4\text{CpNiBr}]_2$ 11

Zu einer auf -20°C abgekühlten Suspension von 2,82 g (9,122 mmol) $\text{NiBr}_2\cdot\text{DME}$ in 50 mL THF wurde innerhalb von 40 Minuten eine Lösung von 2,34 g (9,122 mmol) Na^4Cp in 50 mL THF zugetropft. Die anfangs fliederfarbene Suspension löst sich dabei langsam unter der Annahme der für das Produkt typischen rotbraunen Farbe an. Anschließend wurde die Suspension noch 15 Minuten bei tiefer Temperatur gerührt, danach wurde die Reaktionstemperatur in 10 Grad-Schritten auf 10°C unter Rühren für je 5 Minuten erhöht. Bei 10°C wurde das Lösungsmittel entfernt. Der rotbraune Rückstand wurde mit Pentan extrahiert, die unlöslichen Rückstände wurden abzentrifugiert. Nach Einengen des klaren rotbraunen Pentanextrakts wurde bei -20°C rotbraunes $[\text{}^4\text{CpNiBr}]_2$ 11 auskristallisiert. Dabei befand sich in der ersten Kristallisation das Produkt mit der höheren Reinheit. Das Produkt aus der nachfolgenden zweiten Kristallisation kann für die „Aufräumungsexperimente“ verwendet werden, im Fall, wenn Folgeprodukte sich besonders gut kristallisieren lassen und somit ihre Qualität nicht so stark von der hohen Reinheit des Eduktes abhängt.

Die Ausbeute nach der ersten Kristallisation betrug ca. 2,1 g (2,82 mmol, ca. 62 %) $[\text{}^4\text{CpNiBr}]_2$ 11. Die gesamte Ausbeute betrug ca. 75 %.

Zusammensetzung: $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{Ni}_2$ (MW: 744,02)

	C, %	H, %
berechnet	54,89	7,86
gefunden	55,78	8,10

4.2.3 $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ 2

Zu einer Suspension aus 4,03 g (13,07 mmol) $\text{NiBr}_2\cdot\text{DME}$ in 80 mL trockenem THF wurde bei -30°C innerhalb von einer Stunde eine Lösung von 3,33 g (13,07 mmol) $\text{NaCp}^{\prime\prime\prime}$ in 80 mL THF zugetropft. Die anfangs fliederfarbene Suspension nahm dabei die für das Produkt typische rotbraune Farbe an. Nach Beendigung des Zutropfens wurde das Reaktionsgemisch noch eine Stunde bei -30°C gerührt, danach wurde die Reaktionstemperatur in zehn Grad-Schritten auf 10°C unter Rühren für je 15 Minuten erhöht. Bei 10°C wurde das Lösungsmittel entfernt. Der rotbraune Rückstand wurde mit Pentan extrahiert, die unlöslichen Rückstände wurden abzentrifugiert. Nach Einengen des klaren rotbraunen Pentanextrakts wurde bei -20°C rotbrauner $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ 2 auskristallisiert. Dabei befand sich in der ersten Kristallisa-

tion das Produkt mit der besten Reinheit. Das Produkt aus der nachfolgenden zweiten Kristallisation kann für die „Aufräumungsexperimente“ verwendet werden, im Fall, wenn Folgeprodukte sich besonders gut kristallisieren lassen und somit ihre Qualität nicht so stark von der hohen Reinheit des Eduktes abhängt.

Die Ausbeute nach der ersten Kristallisation betrug ca. 2,8 g (3,76 mmol, ca. 58 %) $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ 2. Die gesamte Ausbeute betrug ca. 80 %.

Zusammensetzung: $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{Ni}_2$ (MW: 744,02)

	C, %	H, %
berechnet	54,89	7,86
gefunden	54,59	7,68

4.3 Versuchsbeschreibungen

4.3.1 Bis[(μ -hydrido)(η^5 -tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel] 1 durch Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit NaH in Pentan

Zu einer Lösung aus 0,020 g (0,027 mmol) $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ 2 in ca. 35 mL Pentan wurden 0,002 g (0,0864 mmol) NaH unter Argon zugegeben. Innerhalb von wenigen Minuten wurde eine Aufhellung des Reaktionsgemisches in Richtung hellorange beobachtet. In den ersten sechs Stunden wurde die Atmosphäre jede halbe Stunde erneuert und die Farbe der Suspension schlug nach rotbraun um. Nach 15 Stunden Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch braun. Innerhalb des zweiten Reaktionstages wurde die Atmosphäre sechs Mal und innerhalb des dritten Reaktionstages zwei Mal erneuert. Nach ca. 20 Stunden wurde das Gemisch grünschwarz und nach der gesamten Reaktionszeit von sechs Tage dunkel braun. Die unlöslichen Rückstände wurden abzentrifugiert, der braune Pentanextrakt durch Filterflockchen filtriert. Anschließend wurde das dunkel-braune, etwas teerige Produkt $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ im Ölpumpenvakuum getrocknet. Auf die Kristallisation wurde verzichtet, da das Produkt bekannt ist und nur die Rohgemischzusammensetzung von Interesse war. Die Ausbeute betrug 13 mg (0,222 mmol, 81 %)

Zusammensetzung: $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{Ni}_2$ (MW: 586,23)

Rohprodukt	C, %	H, %
berechnet	69,66	10,32
gefunden	68,94	10,05

4.3.2 Reduktion von [$^4\text{CpNiBr}$] $_2$ mit Na_3Sb_7 in Pentan 12

0,340 g (0,457 mmol) von [$^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})$] $_2$ **11** wurden in ca. 25 mL Pentan gelöst und mit 1,052 g (1,142 mmol) Na_3Sb_7 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der Glovebox gerührt. Innerhalb von 8 d wurden in verschiedenen Zeitintervallen 18 Proben zu je ca. 1,2 mL hintereinander entnommen (siehe Anhang B1) und durch Filterflockchen filtriert. Das Pentan wurde entfernt und das isolierte Produktgemisch am Ölpumpenvakuum getrocknet. Anschließend wurde ^1H -NMR in C_6D_6 in einem Teflon-NMR-Röhrchen sofort gemessen.

4.3.3 Reduktion von [$^4\text{CpNiBr}$] $_2$ mit Na_3Sb_7 in THF 13

0,240 g (0,322 mmol) von [$^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})$] $_2$ **11** wurden in ca. 18 mL THF gelöst und mit 0,742 g (0,805 mmol) Na_3Sb_7 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der Glovebox gerührt. Innerhalb von 7 d wurden in verschiedenen Zeitintervallen 18 Proben zu je ca. 1,2 mL hintereinander entnommen (siehe Anhang B2) und durch Filterflockchen filtriert. Das Pentan wurde entfernt und das isolierte Produktgemisch am Ölpumpenvakuum getrocknet. Anschließend wurde ^1H -NMR in C_6D_6 in einem Teflon-NMR-Röhrchen sofort gemessen.

4.3.4 Reduktion von [$^4\text{CpNiBr}$] $_2$ mit NaH in THF 15

0,240 g (0,322 mmol) von [$^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})$] $_2$ **11** wurden in ca. 17 mL THF gelöst und mit 0,025 g (1,032 mmol) NaH versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der Glovebox gerührt. Innerhalb von 3 d wurden in verschiedenen Zeitintervallen 13 Proben zu je ca. 1,2 mL hintereinander entnommen (siehe Anhang B3) und durch Filterflockchen filtriert. Das Pentan wurde entfernt und das isolierte Produktgemisch am ÖPV getrocknet. Anschließend wurde ^1H -NMR in C_6D_6 in einem Teflon-NMR-Röhrchen sofort gemessen.

4.3.5 [$^4\text{Cp}_2\text{Ni}$] **16**

0,1 g (0,134 mmol) von [$^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})$] $_2$ **11** wurden in ca. 15 mL THF gelöst und mit 0,100 g (1,7629 mmol) KOH versetzt. Das rotbraune Reaktionsgemisch wurde in der Glovebox 6 d gerührt und wurde grün. Das Lösungsmittel wurde entfernt, das Reaktionsgemisch wurde mit Pentan extrahiert. Die unlöslichen Rückstände wurden abzentrifugiert. Der Pentanextrakt wurde durch Filterflockchen filtriert, das Pentan wurde entfernt. Anschließend wurde das hellgrüne [$^4\text{Cp}_2\text{Ni}$] am Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,021 g (0,0402 mmol, 30 %). Die Verkürzung der Reaktionszeit auf 64h brachte keine Verbesserung der Ausbeute. Der Komplex **16** ließ sich gut durch das Abdampfen in der Glovebox auskristallisieren.

Zusammensetzung: $C_{34}H_{58}Ni$ (MW: 525,52)

Rohprodukt	C, %	H, %	Stoffmengenverhältnis*
berechnet	77,71	11,12	
gefunden	74,93	10,81	
korrigiert	74,88	10,72	$[^4CpNi(\mu-Br)]_2 : [^4Cp_2Ni]$ 0.091 : 0.909

* das Stoffmengenverhältnis wird als Molenbruch angegeben

Die Anwesenheit von ca. 0,1 (Molenbruch) Dibromid **11** zeigte sich in 1H -NMR-Spektrum.

4.3.6 $[(^4CpNi(\mu-OH))]_2$ **17**

0,1 g (0,134 mmol) von $[^4CpNi(\mu-Br)]_2$ **11** wurden in ca. 20 mL Pentan gelöst und mit 0,075 g (1,344 mmol) KOH versetzt. Das rotbraune Reaktionsgemisch wurde in der Glovebox 7,5 h gerührt und wurde orangebraun. Die unlöslichen Rückstände wurden abzentrifugiert. Der Pentanextrakt wurde durch Filterflockchen filtriert, das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurde der terrakottafarbene Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,080 g (1,294 mmol, 96%). Die Kristallisation aus Pentan erfolgte in einem Druckschlenkrohr bei 3° C, es entstanden dünne orangebraune Nadeln.

Zusammensetzung: $C_{34}H_{60}Ni_2O_2$ (MW: 618,23)

Rohprodukt	C, %	H, %
berechnet	66,05	9,78
gefunden	65,83	9,69

4.3.7 $[(^4CpNi)_2(\mu-H)(\mu-Br)]$ **20**

Eine Suspension aus 0,063 g (0,085 mmol) $[^4CpNi(\mu-Br)]_2$ **11** und 0,007 g (0,272 mmol) NaH in 10 mL THF wurde zu einer Lösung von 0,050 g (0,085 mmol) Dihydrid **14** in 15 ml THF bei 10-15°C innerhalb von 10 – 15 Minuten zugetropft. Die rötlich braune Mischung wurde für weitere 130 Minuten gerührt. Als sich die Farbe der Lösung von orangebraun nach grünlich änderte, wurde das THF im Ölpumpenvakuum entfernt. Der braun-grünliche, teerige Rückstand wurde dreimal mit je 15 mL Pentan extrahiert. Die zentrifugierten und hernach über Filterflocken abfiltrierten Extrakte wurden zur Trockne eingeeengt, wobei ein grünlich brauner, teeriger Feststoff zurückblieb. Die Ausbeute betrug 0,050 g (0,075 mmol, 88 %).

Umkristallisation aus Pentan bei 3° C ergab 0,020 g (0,030 mmol) hellorangefarbenen Feststoff, aus dem durch Verdunstung des Pentans in der Glovebox dunkelgelbe dünne Nadeln von $[(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20** erhalten wurden.

Zusammensetzung: $\text{C}_{34}\text{H}_{59}\text{Ni}_2\text{Br}$ (MW: 665,12)

	C, %	H, %
berechnet	61,40	8,94
gefunden	60,97	8,88

4.3.8 Bis[(μ -hydrido)(η^5 -tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel] **1** durch Reduktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ mit Na_3Sb_7 in THF

0,15 g (0,202 mmol) von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2** wurden in 10 mL THF gelöst und mit 0,601 g (0,653 mmol) Na_3Sb_7 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 14 d gerührt, dabei wurde es in den letzten 24 h im Ultraschallbad behandelt. Die unlöslichen Rückstände wurden abzentrifugiert. Der dunkelbraune Pentanextrakt wurde durch Filterflockchen filtriert, das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurde das dunkelbraune, etwas teerige Produkt am ÖPV getrocknet. Auf die Kristallisation wurde verzichtet, da das Produkt bekannt ist und nur die Rohgemischzusammensetzung von Interesse war. Die Ausbeute betrug 161 mg (0,161 mmol, 80 %)

Zusammensetzung: $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{Ni}_2$ (MW: 586,23)

	C, %	H, %	Stoffmengenverhältnis*
berechnet	69,66	10,32	
gefunden	70,24	10,59	
korrigiert	70,33	10,42	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2 : \text{HCp}^{\text{'''}}$ 0,91 : 0,09

* das Stoffmengenverhältnis wird als Molenbruch angegeben

Die Anwesenheit von ca. 0,1 (Molenbruch) $\text{HCp}^{\text{'''}}$ **8** zeigte sich in ^1H -NMR-Spektrum.

4.3.9 Bis[(μ -hydrido)(η^5 -tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel] **1** durch Reduktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ mit Na_3Sb_7 in Pentan

0,3 g (0,403 mmol) $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2** wurden in 20 mL Pentan gelöst und mit 0,743 g (0,806 mmol) Na_3Sb_7 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Wochen gerührt. Die unlöslichen Rückstände wurden abzentrifugiert. Der Pentanextrakt wurde durch Filterflockchen filtriert, das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurde das dunkelbraune, etwas teerige Produkt am ÖPV getrocknet. Auf die Kristallisation wurde verzichtet, da das Produkt bekannt ist

und nur die Rohgemischzusammensetzung von Interesse war. Die Ausbeute betrug 188 mg (0,321 mmol, 80 %)

Zusammensetzung: $C_{34}H_{60}Ni_2$ (MW: 586,23)

Rohprodukt	C, %	H, %
berechnet	69,66	10,32
gefunden	68,55	9,76

4.3.10 Bis[(μ -hydrido)(η^5 -tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel] 1 durch Reduktion von $[Cp^*Ni(\mu-Br)]_2$ mit NaH in THF

Zu einer Lösung aus 0,020 g (0,027 mmol) $[Cp^*Ni(\mu-Br)]_2$ 2 in ca. 17 mL THF wurden 0,002 g (0,0864 mmol) NaH zugegeben. Innerhalb von wenigen Minuten wurde eine Verdunkelung des Reaktionsgemisches in Richtung rotbraun beobachtet. Nach 3 d Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel (THF) entfernt und das Rohprodukt mit Pentan extrahiert. Die unlöslichen Rückstände wurden abzentrifugiert und der Pentanextrakt durch Filterflockchen filtriert. Das rötlichbraune Produkt wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Auf die Kristallisation wurde verzichtet, da das Produkt bekannt ist und nur die Rohgemischzusammensetzung von Interesse war. Die Ausbeute betrug 14 mg (0,024 mmol, 88 %).

Zusammensetzung: $C_{34}H_{60}Ni_2$ (MW: 586,23)

Rohprodukt nach 3 d	C, %	H, %
berechnet	69,66	10,32
gefunden	70,24	10,59

4.3.11 Bis[(μ -hydrido)(η^5 -tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel] 1 aus $[Cp^*Ni(SiMe_3)_2]$ und NaH in THF

Zu einer Lösung aus 0,085 g (0,188 mmol) $[Cp^*Ni(SiMe_3)_2]$ in ca. 12 mL THF wurden 0,006 g (0,229 mmol) NaH zugegeben und für 7 d gerührt. Anschließend wurde THF entfernt und das Reaktionsgemisch mit Pentan extrahiert. Die unlöslichen Rückstände wurden abzentrifugiert, braune Pentanextrakt durch Filterflockchen filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das etwas teerige dunkelbraune Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Auf die Kristallisation wurde verzichtet, da das Produkt bekannt ist und nur die Rohgemischzusammensetzung von Interesse war.

Zusammensetzung: $C_{34}H_{60}Ni_2$ (MW: 586,23)

	C, %	H, %
berechnet	69,66	10,32
gefunden	70,32	10,60

4.3.12 Reaktion von $[(Cp^{\text{'''}}Ni(\mu-Br))_2]$ mit $NaHg_x$, elementaren Magnesium, Zink und Aluminium

Für die Metallaktivierung wurden Magnesiumspäne und Zinkspäne über Nacht mit Glassplittern gerührt. Der Aluminiumgrieß wurde mit Glassplittern im Mörser verrieben.

Zu 0,2 g (0,268 mmol) $[Cp^{\text{'''}}Ni(\mu-Br)]_2$ 2 wurden in der Glovebox entsprechende Reduktionsmittelmenge (siehe Tabelle 69) zugegeben, unter Argon mit ca. 12 mL Pentan versetzt und eine Woche lang rühren gelassen.

	Red. mittel	Äquivalent Edukt : Red. mittel	Masse [g]	Stoffmenge [mmol]
Reaktion A	NaHg_x	1:1	0,060	0,268
		1:2	0,120	0,536
Reaktion B	Mg	1:5	0,033	1,345
Reaktion C	Zn	1:5	0,088	1,345
Reaktion D	Al	1:5	0,036	1,345

Tabelle 69: Menge der eingesetzten Reduktionsmittel

Die unlöslichen Rückstände wurden abzentrifugiert und der Pentanextrakt wurde durch Filterflöckchen filtriert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum wurden orange-braune mikrokristalline Feststoffe in je ca. 80 % Ausbeute erhalten.

Zusammensetzung: $C_{34}H_{58}Ni_2Br_2$ (MW:744,02)

Reaktion	berechnet für $[Cp^{\text{'''}}Ni Br]_2$		gefunden	
	C, %	H, %	C, %	H, %
A (mit NaHg _x) 1:1	54,89	7,86	53,09	8,46
1:2			52,85	7,84
B (mit Mg)			52,16	7,87
C (mit Zn)			52,21	7,82
D (mit Al)			52,38	8,00

4.3.13 1,1', 2,2', 4,4'-hexa(tert.-butyl)dinickelocen 3

Zu 0,3 g (0,403 mmol) $[\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{Ni Br}]_2$ **2** wurden in der Glovebox 1,574 g (1,709 mmol) Na_3Sb_7 gegeben (1:4,24) und unter Argon mit 10 mL Pentan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 h lang gerührt, danach 43 h im Ultraschallbad weiter reagieren lassen und anschließend 95 h weitergerührt. Nach der gesamten Reaktionszeit von 7 Tagen wurden die unlöslichen Rückstände abzentrifugiert und der Pentanextrakt durch Filterflockchen filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum wurde eine schwarze, teerige Substanz gewonnen. Nach dem Auskristallisieren aus Pentan bei 3°C wurden grüne Kristalle im schwarzen Öl erhalten. Die Ausbeute betrug ca. 35 mg (ca. 0,059 mmol, ca. 15 %)

Zusammensetzung: $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2$ (MW: 584,21)

	C, %	H, %	Stoffmengenverhältnis*
berechnet	69,90	10,01	
gefunden Reaktion 1a (1 : 4,24) korrigiert	71,78 71,47	10,20 10,27	$[\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{Ni}]_2 : \text{HCp}^{\text{tBu}}$ 0.667 : 0.333
gefunden Reaktion 1 b (1:1) korrigiert	67,53 67,27	9,29 9,63	$[\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{Ni}]_2 : [\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ 0.860 : 0.140

* das Stoffmengenverhältnis wird als Molenbruch angegeben

Die Anwesenheit von ca. 0,3 (Molenbruch) HCp^{tBu} **8** im ersten Fall und ca. 0,1 (Molenbruch) Dibromid **11** im zweiten zeigte sich in ^1H -NMR-Spektrum.

4.3.14 $[\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ **26**

0,8 g (1,075 mmol) $[\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ **2** wurden in 20-25 mL Pentan gelöst und mit 0,429 g (2,150 mmol) $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ **25** bzw. 0,394 g (2,150 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ **24** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der Glovebox 48 h gerührt, dabei wurde schon nach 24 h eine Farbänderung von rotbraun nach grünlich braun beobachtet. Jedoch lieferte der Ansatz nach 48 h Rührzeit eine bessere Reinheit des gewünschten Komplexes **26**. Unlösliche Rückstände wurden abzentrifugiert, das Pentanextrakt wurde durch Filterflockchen filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Der isolierte grünbraune $[\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Komplex **26** wurde im ÖPV getrocknet. Die Ausbeute bei einem mit $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ **25** durchgeführten Ansatz beträgt ca. 93 % und mit Pentan unlöslichem $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ **24** nach 48 h ca. 86%.

Zusammensetzung: $C_{23}H_{47}NiNSi_2$ (MW: 452,49)

	C%	H%	N%
berechnet	61,05	10,47	3,10
gefunden	60,98	10,48	3,08

4.3.15 $[(Cp^{***}Ni)_2(\mu\text{-bimin})_2]$ **29**

0,15 g (0,331 mmol) von $[Cp^{***}NiN(SiMe_3)_2]$ **26** wurden in 15-20 mL Pentan gelöst und mit 0,023 g (0,166 mmol) 2,2'-Bis-2-imidazolin **27** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der Glovebox 48 h gerührt. Schon nach 1 h wurde eine Farbänderung von olivgrün nach schwarzbraun beobachtet, jedoch befand sich noch ziemlich viel nicht umgesetzter und nicht in Pentan löslicher Ligand $biminH_2$ **27** im Reaktionsgemisch. Nach 48 h wurde eine kleine Menge unlöslicher Rückstände abzentrifugiert. Der Pentanextrakt wurde durch Filterflockchen filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der schwarzgrünliche $[(Cp^{***}Ni)_2(\mu\text{-bimin})_2]$ -Komplex **29** isoliert. Die Ausbeute betrug ca. 96 %.

Zusammensetzung: $C_{40}H_{66}N_4Ni_2$ (MW: 716,33)

	C, %	H, %	N, %
berechnet	66,69	9,23	7,78
gefunden nach 24 h	64,43	10,19	4,15
gefunden nach 48 h	65,65	9,75	6,13

4.3.16 $[(Cp^{***}Ni)_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ **32**

0,25 g (0,552 mmol) von $[Cp^{***}NiN(SiMe_3)_2]$ **26** wurden in 25-30 mL Pentan gelöst und mit 0,045 g (0,276 mmol) 2-Benzimidazolcarbonsäure **30** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der Glovebox 48 h gerührt. Nach 48 h wurde eine kleine Menge unlöslicher Rückstände abzentrifugiert. Der Pentanextrakt wurde durch Filterflockchen filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der braune $[(Cp^{***}Ni)_2(\mu\text{-BzImCOO})]$ -Komplex **32** isoliert. Die Ausbeute betrug 0,200 g (0,268 mmol) ca. 97 %.

Zusammensetzung: $C_{42}H_{63}N_2Ni_2O_2$ (MW: 745,35)

	C, %	H, %	N, %
berechnet	67,68	8,52	3,76
gefunden	67,52	8,66	3,87

4.3.17 $[\text{Cp}^*\text{Ni}_3(\mu^3\text{-DAD})_2]$ -Komplex **34**

0,1 g (0,221 mmol) grünbraunes $[\text{Cp}^*\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ **26** wurden in 15-20 mL Pentan gelöst und mit 0,032 g (0,111 mmol) himbeerrotem $\text{Ni}(\text{HDAD})_2$ **33** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der Glovebox 72 h gerührt. Eine kleine Menge unlöslicher Rückstände wurde abzentrifugiert. Der Pentanextrakt wurde durch Filterflockchen filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der braune mikrokristalline Feststoff von $[\text{Cp}^*\text{Ni}_3(\mu^3\text{-DAD})_2]$ -Komplex **34** isoliert. Die Ausbeute betrug ca. 0,088 g (0,993 mmol) 89 %.

Zusammensetzung: $\text{C}_{43}\text{H}_{73}\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_4$ (MW: 886,14)

	C, %	H, %	N, %
berechnet	58,28	8,30	6,32
gefunden	58,17	8,49	6,37

4.4 Weitere Nickel Halbsandwichkomplexe (orientierende Versuche)

4.4.1 $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_2(\mu\text{-BiBzIm})]$ -Komplex **37**

0,200 g (0,442 mmol) grünbraunes $[\text{Cp}^*\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ **26** wurden in 15-20 mL Pentan gelöst und mit 0,039 g (0,166 mmol) 2,2'-Bibenzimidazol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der Glovebox 24 h gerührt. (Laut Elementaranalyse und NMR-Spektrum haben die Ausgangsverbindungen nicht vollständig miteinander reagiert. Die Reaktionszeit sollte zukünftig etwas erhöht werden.) Eine kleine Menge unlöslicher Rückstände wurde abzentrifugiert. Der Pentanextrakt wurde durch Filterflockchen filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der hellbraune Feststoff von $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_2(\mu\text{-BiBzIm})]$ -Komplex **34** isoliert. Die Ausbeute betrug ca. 86 %.

Zusammensetzung: $\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{Ni}_2$ (MW: 818,47)

	C, %	H, %	N, %
berechnet	70,44	8,37	6,85
gefunden	68,46	8,63	6,73

4.4.2 $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_2(\mu\text{-Chinizarin})]$ -Komplex **39**

0,100 g (0,221 mmol) grünbraunes $[\text{Cp}^*\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ **26** wurden in 15-20 mL Pentan gelöst und mit 0,027 g (0,110 mmol) 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinon **38** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der Glovebox 3 d gerührt. (Laut Elementaranalyse und NMR-

Spektrum haben die Ausgangsverbindungen nicht vollständig miteinander reagiert. Die Reaktionszeit sollte zukünftig etwas erhöht werden.) Eine kleine Menge unlöslicher Rückstände wurde abzentrifugiert. Der Pentanextrakt wurde durch Filterflockchen filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der lilabraune Feststoff von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Chinizarin})]$ -Komplex **34** isoliert. Die Ausbeute betrug ca. 86 %. Nach dem Auskristallisieren aus Pentan bei 3°C sowie Abdunsten in der Glovebox wurden braunviolette Kristalle erhalten.

Zusammensetzung: $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{Ni}_2\text{O}_4$ (MW: 824,42)

	C, %	H, %	N, %
berechnet	69,93	8,07	-
gefunden	69,60	8,11	-

4.4.3 $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Indigo})]$ -Komplex **42**

0,100 g (0,221 mmol) grünbraunes $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ **26** wurden in 15-20 mL Pentan gelöst und mit 0,029 g (0,111 mmol) 2,2'-Bis(2,3-dihydro-3-oxoindolyliden) **41** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der Glovebox 4 d gerührt, dabei wurde schon nach 24 h eine Farbänderung von grünbraun nach dunkelviolett beobachtet. (Die Elementaranalyse und NMR-Untersuchungen zeigten, dass nach 24 h die Ausgangsverbindungen nicht vollständig miteinander reagiert haben. Die Reaktion nach 4 d lieferte bessere Ergebnisse.) Unlösliche Rückstände wurden abzentrifugiert, mit einer kleinen Menge Pentan gewaschen und mit Toluol extrahiert. Der Toluolextrakt wurde durch Filterflockchen filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der schwarzviolette Feststoff von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Indigo})]$ isoliert. Die Ausbeute betrug ca. 89 %. Durch Kristallisation aus Toluol bei 3°C, Cokristallisation mit C_6F_6 oder Anthracen sowie Abdunsten bei RT in der Glovebox oder mithilfe ausgeheizter Gummistückchen konnten keine RSA-tauglichen Kristalle gewonnen werden.

Zusammensetzung: $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{O}_2$ (MW: 846,47)

	C, %	H, %	N, %
berechnet	70,95	8,10	3,31
gefunden	70,73	8,42	3,53

4.4.4 [(Cp^{'''}Ni)(Henna)]-Komplex 44

0,150 g (0,331 mmol) grünbraunes [Cp^{'''}NiN(SiMe₃)₂] **26** wurden in 15-20 mL Pentan gelöst und mit 0,058 g (0,331 mmol) 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon **43** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der Glovebox 3 d gerührt, dabei wurde eine sofortige Farbänderung von grünbraun nach dunkelviolet beobachtet. (Laut Elementaranalyse und NMR-Spektrum haben die Ausgangsverbindungen nicht vollständig miteinander reagiert. Die Reaktionszeit sollte zukünftig etwas erhöht werden.) Eine kleine Menge unlöslicher Rückstände wurde abzentrifugiert. Der Pentanextrakt wurde durch Filterflockchen filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der [(Cp^{'''}Ni)(Henna)]-Komplex **34** als dunkelblauvioletter, extrem luftempfindliche Feststoff isoliert. Wenn die Farbänderung von dunkelblauviolett nach dunkelrotviolett beobachtet wird, bedeutet dies, dass der Komplex [(Cp^{'''}Ni)(Henna)] **34** kaputt gegangen ist. Die Ausbeute betrug ca. 90 %. Nach dem Auskristallisieren aus Pentan bei 3°C wurden sehr kleine violette Kristalle erhalten.

Zusammensetzung: C₂₇H₃₄NiO₃ (MW: 465,25)

Rohgemisch	C, %	H, %	N, %
berechnet	69,70	7,37	-
gefunden	68,39	8,64	-

4.4.5 [(Cp^{'''}Ni)(μ-BzImCOO)] 45

0,100 g (0,220 mmol) von [Cp^{'''}NiN(SiMe₃)₂] **26** wurden in 25-30 mL Pentan gelöst und mit 0,036 g (0,220 mmol) 2-Benzimidazolcarbonsäure **30** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der Glovebox 48 h gerührt. (Laut Elementaranalyse und NMR-Spektrum haben die Ausgangsverbindungen nicht vollständig miteinander reagiert. Die Reaktionszeit sollte zukünftig etwas erhöht werden.) Nach 48 h wurde eine kleine Menge unlöslicher Rückstände abzentrifugiert. Der Pentanextrakt wurde durch Filterflockchen filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der orange Komplex [(Cp^{'''}Ni)(μ-BzImCOO)] **45** isoliert. Die Ausbeute betrug ca. 70%.

Zusammensetzung: C₂₅H₃₄N₂NiO₂ (MW: 453,24)

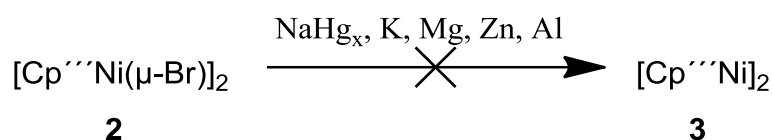
	C, %	H, %	N, %
berechnet	66,25	7,56	6,18
gefunden	65,16	7,59	6,23

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Das Dinickelocen

In dieser Arbeit wurde das Experiment von *F. Zimmer* [33] zur Reduktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2** nochmals aufgegriffen, das 2003 zur Beobachtung einer Substanz geführt hatte, die nicht isoliert werden konnte und wegen ihrer Reaktivität als Dinickelocen angesehen wurde. Um eine möglichst glatte Reduktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2** zu erreichen, wurden verschiedene Reduktionsmittel getestet.

Bei der Reduktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2** mit elementarem Kalium in Pentan in einer Argonatmosphäre aus Argon wurde die Zersetzung der Ausgangsverbindung beobachtet.



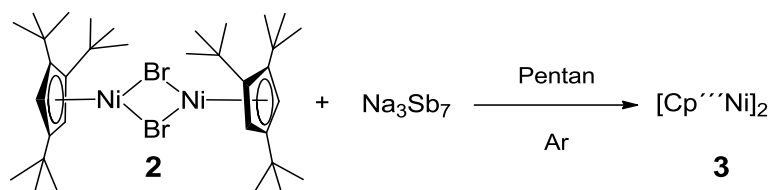
Versuche zur Reduktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2** mit Natriumamalgam, Magnesium, Zink und Aluminium waren auch nicht erfolgreich. Elementaranalysen, NMR- und ESI-MS-Untersuchungen sowie Kristallstrukturanalysen der Reaktionsprodukte belegten stets lediglich die Rückgewinnung der nicht umgesetzten Ausgangsverbindung (siehe Kapitel 3.4.1).

Nach jedem dieser Versuche kristallisierte das zuvor trikline rot-braune Ausgangsmaterial **2** in einer monoklinen orange-braunen nadeligen Modifikation.

Die zweikernigen Hydridkomplexe $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1** von *F. Zimmer* [33] und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **14** von *J.F. Berry* [88] wurden mittels unterschiedlicher Syntheseverfahren gewonnen (siehe 3.3.6) und mittels ESI-Massenspektrometrie sowie IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Sie konnten vollständig charakterisiert werden, insbesondere gelang auch die Zuordnung der Signale der Ringprotonen und der Hydridbrücken. Anhand einer großen Zahl komplexer NMR-Spektren paramagnetischer Reaktionsgemische konnten die Signale des Dinickelocens und anderer Komponenten zugeordnet werden.

Ausschlaggebend für die erfolgreiche Isolierung von Einkristallen des Dinickelocens $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ **3** war die Suche nach dem optimalen Verhältnis zwischen dem Dibromid-Edukt $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2** und dem Reduktionsmittel Na_3Sb_7 . Diese musste so bemessen sein, dass kein Bromid-Edukt übrig bleibt, weil sonst dieses stets zuerst kristallisiert, was das Öffnen durch die Bestimmung der Elementarzelle auf dem Diffraktometer festgestellt werden musste.

Die gelungene Reduktion erfolgte im Gegensatz zu der von *F. Zimmer* 2003 beschriebenen Methode [33] mit einem etwas größeren Reduktionsmittelüberschuss ($2 : \text{Na}_3\text{Sb}_7 = 1 : 4,24$).



Bei dieser Reaktionsführung entstanden das Tri(tert.-butyl)cyclopentadien 8 sowie das $[(\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-H}))_2]$ 1 als Nebenprodukte. Die Anwesenheit des Tri(tert.-butyl)cyclopentadiens 8 im Produktgemisch verlangsamte die Kristallisation und förderte das Wachstum gut ausgebildeter Einkristalle. Basierend auf den Erfahrungen von *F. Zimmer* mit $[(\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-H}))_2]$ [33] und *J. F. Berry* mit $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-H}))_2]$ [88] kristallisieren die Dihydride bei viel tieferer Temperatur aus (-20°C). So war es schließlich möglich, bei der Reduktion von $[(\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ 2 mit Na_3Sb_7 in Pentan das gewünschte grüne Dinickelocen 3 aus dem Rohgemisch zu kristallisieren, zu charakterisieren und röntgenographisch zu untersuchen, obwohl Nebenprodukte im Reaktionsgemisch vorhanden waren und das Dinickelocen 3 nur in einem kleinen Anteil vorlag.

Der Ni-Ni-Abstand beträgt $2,2944(3) \text{ \AA}$ im Dinickelocen $[\text{Cp}''\text{Ni}]_2$ 3 und $2,271 \text{ \AA}$ im Dihydrid $[(\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-H}))_2]$ 1. Das Experiment hat gezeigt, dass der Winkel $\text{Cp}_{\text{zent1}}\text{-Ni1-Ni2}$ bzw. $\text{Cp}_{\text{zent2}}\text{-Ni2-Ni1}$ im kristallinen Zustand $178,65^\circ$ bzw. $179,5^\circ$ beträgt und somit ist das Dinickelocen-Molekül 3 beinahe linear ist (siehe Abbildung 139, links und Kapitel 3.4.2.6).

CASSCF-Rechnungen in der Gasphase (nach BLYP und B3LYP) von *Prof. Dr. C. van Wüllen*, *C. Mehlich* und *M. Rabung* (Fachbereich Theoretische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern) ergaben ein MO-Diagramm mit vier ungepaarten Elektronen, welche die beiden bindenden und die beiden antibindenden $d\pi$ -Molekülorbitale jeweils einfach besetzen und daher keinen Beitrag zur Ni-Ni-Bindung leisten. Im Dinickelocen 3 können diese vier ungepaarten Elektronen (zwei pro Ni(I)-Zentralatom) neben einem Singulett-Zustand auch einen Quintett-Zustand einnehmen, bevorzugen tendenziell jedoch einen Triplett-Grundzustand mit einem berechneten Ni-Ni-Abstand von $2,3006 \text{ \AA}$. Da die verschiedenen Spinzustände energetisch nahe beieinander liegen, kann zum Grundzustand noch keine sichere Angabe gemacht werden. Der einzige Nettobeitrag zur Ni-Ni-Bindung ergibt sich aus der σ -Bindung (siehe Abbildung 139, rechts) aus den beiden $4s$ -AOs. Im Gegensatz zu den Berechnungen von *H. F. Schaefer* [73] am Grundkörper mit C_5H_5 -Liganden liegt also im Dinickelocen 3 eine Ni-Ni-Einfachbindung vor. Für den Singulett- und den Quintett-Zustand stehen die Rechnungen noch aus, auch dort ergibt sich jedoch eine Ni-Ni-Einfachbindung, weil die grundlegende Situation mit vier einfach besetzten $d\pi$ -Orbitalen gleich bleibt.

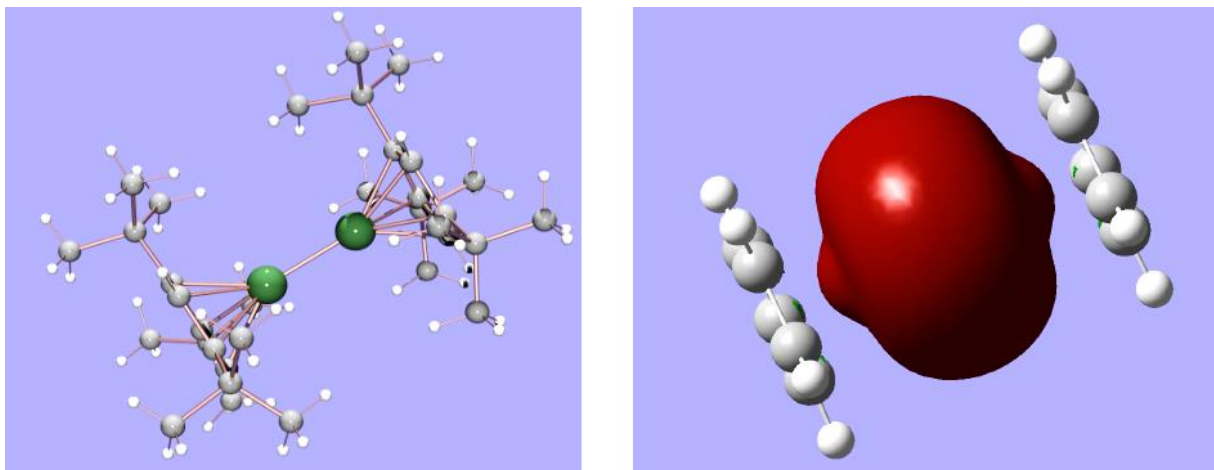


Abbildung 139: Die Kristallstruktur von Dinickelocen 3 (links). Ein bindendes 4σ MO begründet eine Ni-Ni-Einfachbindung, die berechnete Orbitalenergie $E = -0.32760$ a. u., Besetzungszahl = 1.99 (rechts).

Nach den Berechnungen in der Gasphase (nach BLYP und B3LYP) mit Hilfe des Ni1-Ni2-Abstandes sollte die erhaltene XRD-Struktur des freien Dinickelocen-Moleküls 3 nicht linear sein, sondern geknickt vorliegen. Der Energieunterschied zwischen einem linearen und dem abgewinkelten Molekül beträgt ca. 86 kJ/mol. Das kann damit erklärt werden, dass das Molekül 3 eine starke agostische Wechselwirkung zwischen einem tert.-Butyl-H des Cp'''-Liganden eines Nickelatoms und dem anderen Nickelatom ($1,85\text{-}2,3$ Å) ausbildet (siehe Abbildung 140).

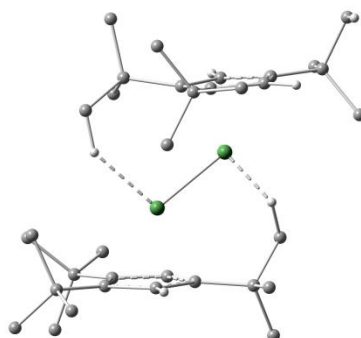


Abbildung 140: Intramolekulare agostische Wechselwirkung im Dinickelocen 3.

Im Kristall kann diese Verzerrung durch Packungseffekte überwunden werden.

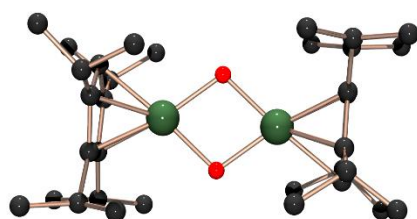
Das Vorliegen der agostischen Wechselwirkung im Molekül 3 in Lösung belegt der Vergleich der IR-Spektren in Pentan und im KBr-Pressling. Es wurde festgestellt, dass die charakteristische überlagerte C-H-Valenzschwingungsbande der Tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl-Liganden in Pentanlösung ein anderes Muster zeigt. Hier wurde eine zusätzliche Absorptionsbande mit

$\bar{\nu}=2745\text{ cm}^{-1}$ in einem Bereich detektiert, der für agostische Wechselwirkungen typisch ist und in dem keine anderen Valenzschwingungen der im Molekül vorhandenen Elementkombinationen bekannt sind. So liefert die IR-Untersuchung einen Beleg für die vorhergesagte intramolekulare, agostische Wechselwirkung im Dinickelocen **3**, die bei so einem reaktiven Molekül gut vorstellbar ist.

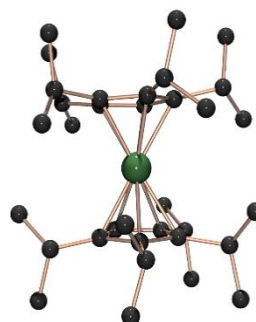
Das Dinickelocen **3** reagiert genau wie das Dihydrid **1** mit Kohlenmonoxid unter Bildung des bekannten Carbonylkompleses $[\text{Cp}^{\text{''''}}\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ **7** (siehe 3.3.2, 3.4.3). Diese Beobachtungen passen zum Befund von *K. H. Theopold* [96], der im Gegensatz zu *J. J. Schneider* [97] eine Reaktion des hydridoverbrückten Cobaltkomplexes $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-H})_3]$ mit CO feststellte.

Schon während der Aufnahme der ESI-Massenspektren erwies sich der Komplex $[\text{Cp}^{\text{''''}}\text{Ni}]_2$ **3** als sehr reaktiv: In THF wurde das Signal bei $m/z=652,2$ detektiert, das dem $[(\text{Cp}^{\text{''''}}\text{Ni})_2(\text{Dihydrofuran})]$ -Komplex zugeordnet wurde. Bei dessen Fragmentierung entstand das Dinickelocen bei $m/z=582,2$. In Acetonitril wurde ein Signal bei $m/z=649,1$ beobachtet, das dem in Acetonitril gebildeten Komplex $[(\text{Cp}^{\text{''''}}\text{Ni})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ nach der Abspaltung einer Methylgruppe während der ESI-MS-Messung entsprach. Aus der Fragmentierung der Spezies mit $m/z=649,1$ resultierte ein Peak bei $m/z=608,2$, der dem Cyanokomplex $[(\text{Cp}^{\text{''''}}\text{Ni})_2(\text{CN})]$ zugeordnet wurde.

Durch eine wiederholte Durchführung der Reduktion des Dibromids **2** mit Na_3Sb_7 konnte gezeigt werden, dass deren Verlauf komplex ist und über mehrere Zwischenstufen verläuft. Deshalb wurde die reduzierende Wirkung von Na_3Sb_7 und NaH auf $[(\text{Cp}^{\text{''''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **2** in Pentan und THF (siehe Kapitel 3.3.1 bis 3.3.5) sowie auf $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** in Pentan und THF (siehe Kapitel 3.1.2, 3.1.3 und 3.1.5) getestet. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei allen diesen Reaktionen ist sehr stark temperaturabhängig. Ein Produkt aus dem mehrkomponentigen Produktgemisch war jeweils das Dihydrid.

**17**

Ni1...Ni2 Abstand 3,049 Å

**16**

Um die Signalzuordnung zu erleichtern, wurden auch die unerwünschten Komplexe $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ **17** und $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Ni}]$ **16** isoliert und charakterisiert.

Zur Untersuchung des Ablaufs der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** mit Na_3Sb_7 und NaH in verschiedenen Lösungsmitteln wurden in verschiedenen Zeitintervallen Proben entnommen. Das jeweilige Substanzgemisch wurde isoliert und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde die Entstehung mehrerer Produkte detektiert.

Nach vielen durchgeführten Reaktionen ist es gelungen, die meisten während der Reaktion entstehenden Produkte zuzuordnen. Diagnostisch wertvolle Signale liefert der NMR-Bereich von +0 ppm bis -300 ppm, in dem Ringproton der entsprechenden Produkte detektiert werden. Die Zuordnung der NMR-Signale bei den Reaktionen mit $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** zeigt Tabelle 8.

Schließlich wurde für jedes Reduktionsverfahren ein Diagramm erstellt, das eine Abhängigkeit der relativen Produktkonzentration von der Reaktionszeit zeigt und einen groben Überblick über den Verlauf der Reaktion ermöglicht.

Der Reaktionsverlauf **A** während der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan wurde über eine Zeitspanne von 8 Tagen beobachtet. Die Diskussion ist in Kapitel 3.1.2.4 ausgeführt. Den Reaktionsverlauf **A** innerhalb von drei Tagen zeigt Abbildung 141 (oben).

Der Reaktionsverlauf **B** während der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** mit Na_3Sb_7 in THF wurde innerhalb von 7 Tagen beobachtet. Die Diskussion ist in Kapitel 3.1.3.3 zu finden. Den Reaktionsverlauf **B** innerhalb von drei Tagen zeigt Abbildung 141 (Mitte).

Der Reaktionsverlauf **C** der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** mit NaH in THF wurde über einen Zeitraum von 3 Tagen beobachtet. Die entsprechende Diskussion ist in Kapitel 3.1.5.3 zu finden. Den Reaktionsverlauf **C** innerhalb von drei Tagen zeigt Abbildung 141 (unten).

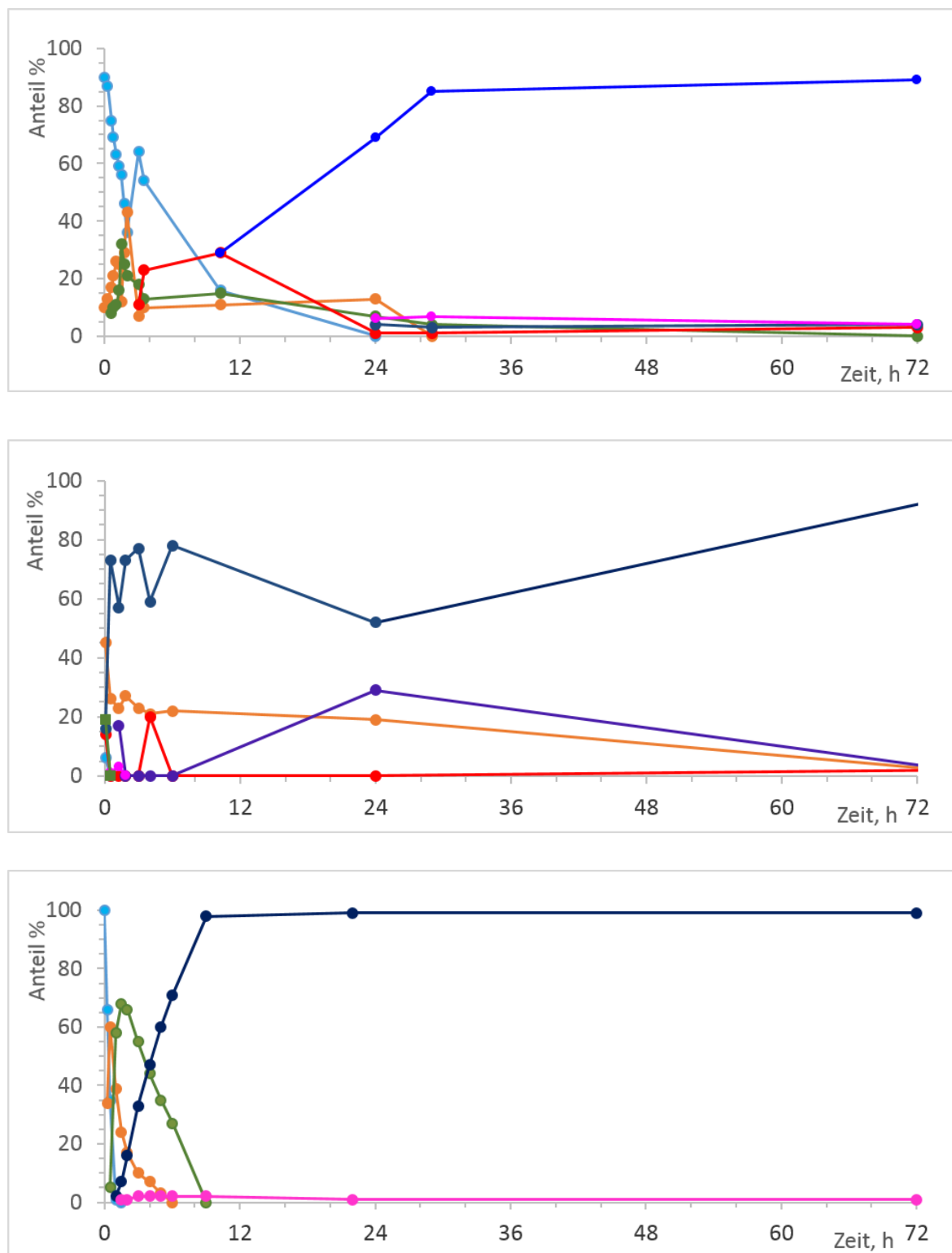


Abbildung 141: (oben) **A**: Die Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan. (Mitte) **B**: Die Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in THF. (unten) **C**: Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11** mit NaH in THF.

A: Die Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]_2$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan.

Die Konzentration des $[\text{}^4\text{CpNiBr}]_2$ -Edukts **11** klang verhältnismäßig langsam ab. Innerhalb der ersten 24 Stunden entstanden sechs verschiedene Produkte im Reaktionsgemisch : höchstwahrscheinlich $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20** und der anionische Komplex $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})]^- \text{Na}^+$ **21**, die unbekannten Komplexe „**Neu1**“- **22** und „**Neu 2**“- **22**, sowie **Dinickelocen** **18** und Dihydrid $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})_2]_2$ **14**.

B: Die Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]_2$ **11** mit Na_3Sb_7 in THF.

Nach 3 Minuten betrug die restliche $[\text{}^4\text{CpNiBr}]_2$ -Konzentration nur noch 6 %. Innerhalb der ersten 24 Stunden wurden dieselben sechs Produkte im Reaktionsgemisch detektiert, jedoch unterscheidet sich der Reaktionsverlauf grundsätzlich vom Reaktionsverlauf **A**.

C: Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]_2$ **11** mit NaH in THF.

Diese Reaktion verläuft nicht so kompliziert wie im Fall **A** und **B** mit Na_3Sb_7 . Innerhalb der ersten Stunde sinkt die Konzentration des $[\text{}^4\text{CpNiBr}]_2$ -Edukts **11** bis auf null ab. Nur vier der oben genannten Produkte wurden während dieser Reaktion detektiert. Die Komplexe „**Neu 1**“ und „**Neu 2**“ wurden hier gar nicht beobachtet.

Bei der Reduktion mit Na_3Sb_7 in Pentan und THF kann man Kurven beobachten, die mehr als einmal die Richtung zu höheren oder niedrigen Konzentrationen wechseln. Bei der Reduktion mit Natriumhydrid entwickeln sich alle Konzentrationen stetig.

Abbildung 142 zeigt den Vergleich zwischen den drei Reaktionen (A, B und C) in Form von Balkendiagrammen. Alle beteiligten Verbindungen wurden als ein Balkenabschnitt in der betreffenden Farbe für den jeweiligen Zeitpunkt dargestellt.

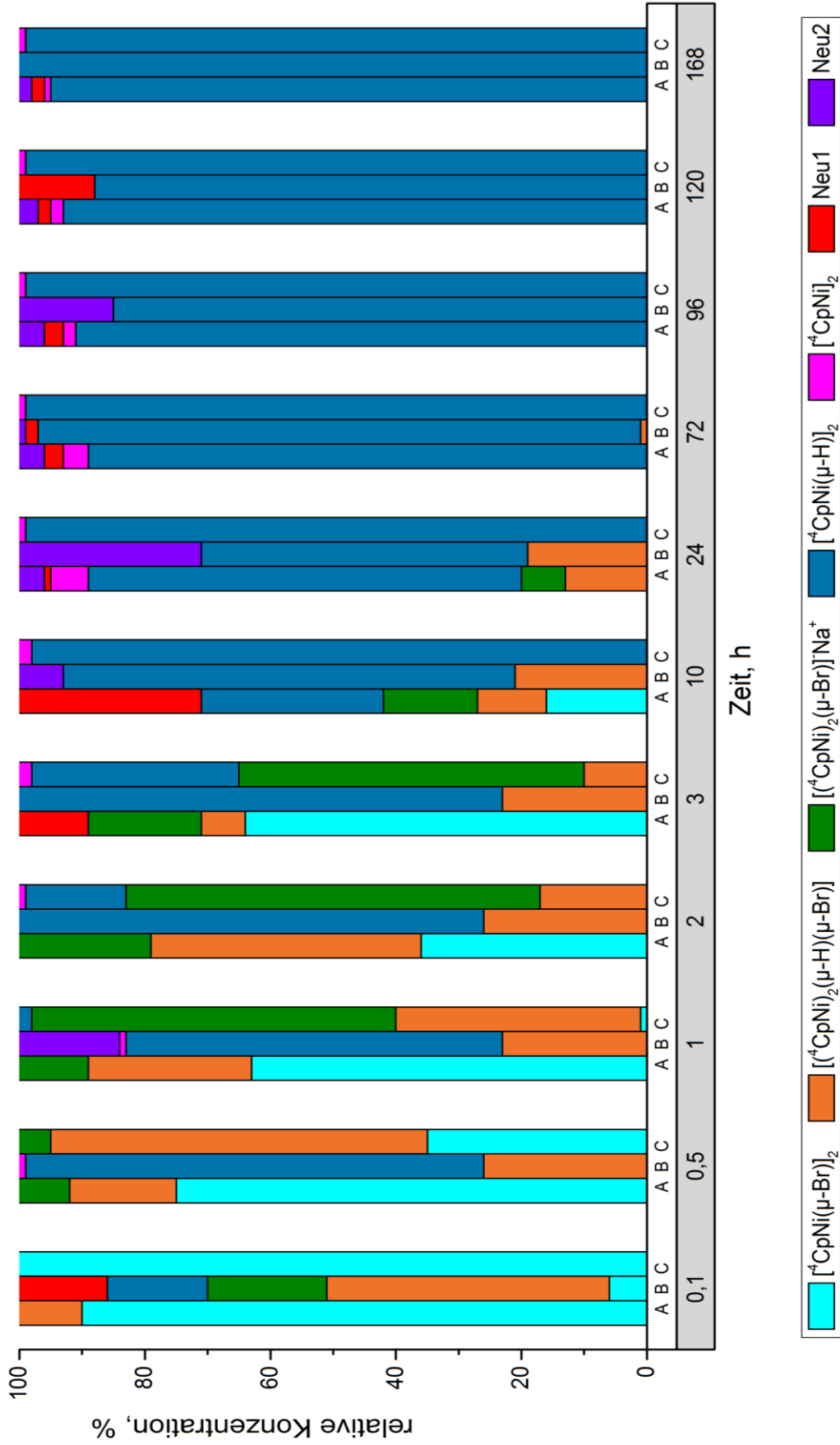


Abbildung 142: Das Balkenvergleichsdiagramm zwischen drei Reaktionen. **A:** Reduktion von $[\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan. **B:** Reduktion von $[\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in THF. **C:** Reduktion von $[\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11** mit NaH in THF.

Die maximale relative Konzentration des gewünschten Dinickelocens $[\text{}^4\text{CpNi}]_2$ **18** erreichte bei der Reduktion mit Na_3Sb_7 in Pentan ca. 7 % nach 29 Stunden, mit Na_3Sb_7 in THF ca. 3 % nach 1,5 Stunden und mit NaH nur noch ca. 2 % zwischen drei und neun Stunden. So wurde es schnell klar, dass eine andere Methode gefunden werden musste, um Dinickelocen $[\text{}^4\text{CpNi}]_2$ **18** bzw. $[\text{Cp}^{\prime\prime}\text{Ni}]_2$ **3** in einer besseren Ausbeute und möglichst hohen Reinheit zu gewinnen.

Die Zwischenprodukte, höchstwahrscheinlich $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **20**- und der anionische Komplex $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})]^- \text{Na}^+$ **21**, spielen in allen Reaktionsverläufen eine große Rolle und werden gegen Ende dieser Reaktionen nicht mehr gefunden.

Das Hauptprodukt aller Reaktionen in THF sowie in Pentan nach 3 Tagen war das Dihydrid **14**. Bei der Reduktion mit Na_3Sb_7 in Pentan wurde $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ **14** erst nach ca. 10 Stunden mit einem Anteil von 29 % detektiert. Seine relative Konzentration betrug ca. 69 % nach 24 Stunden, ca. 89 % nach 3 d und ca. 96 % nach 8 d. Bei der Reduktion mit Na_3Sb_7 in THF entstand das Dihydrid **14** mit einer sehr hohen Geschwindigkeit zum Beginn der Reaktion. Schon nach sechs Minuten erreichte es 16 % im Produktgemisch, nach zwei Stunden betrug es schon 73 %, nach 24 Stunden ging auf 52 % runter und stieg am Ende der Reaktion auf 100 % an.

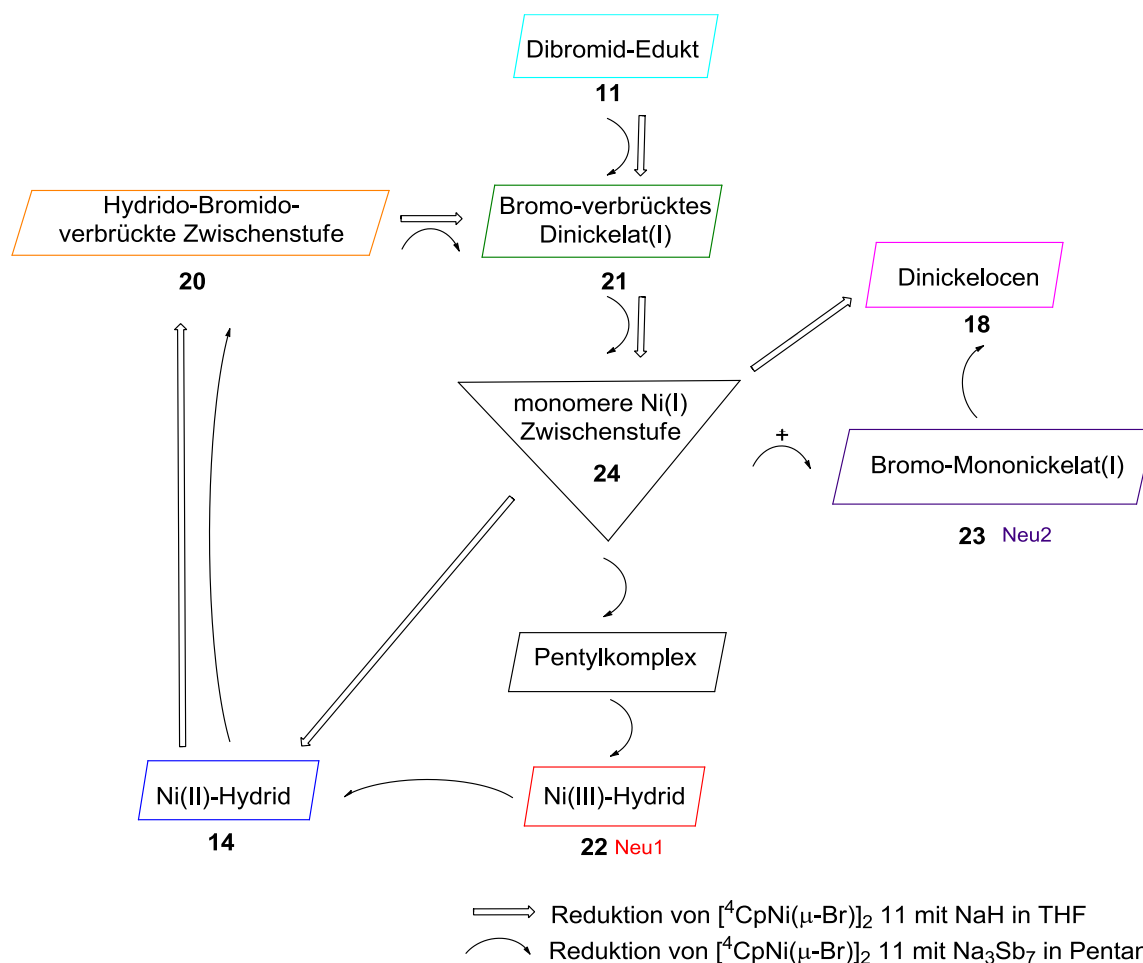
Na_3Sb_7 scheint nicht nur als Reduktionsmittel zu fungieren, sondern wegen seiner großen spezifischen Oberfläche auch eine erhöhte Reaktivität besitzen und als Katalysator bei der oben genannten Reaktion tendieren. Außerdem können Na_3Sb_7 -Teilchen als Adsorbens für Bromid- oder Hydrid-Ionen eintreten. Somit können die Bromid-Ionen auch vom Natriumbromid auf den Nickelkomplex übertragen werden (siehe zusätzliche orientierende Versuche in Kapitel 3.4.6) oder bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen zwischen Bromid- und Hydrid-Beladung hin und her schalten. Wegen einer gewissen Elektroleitfähigkeitseigenschaft des Trinatriumheptaantimonides als Zintl-Phasenverbindung kann bei der oben genannten Reaktion auch die Elektrokatalyse nicht ausgeschlossen werden.

Bei der Reduktion mit NaH in THF war das Dihydrid $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ **14** in der ersten Stunde nicht detektierbar, wird aber in den nächsten Stunden aufgebaut und erreicht nach zwei Stunden ca. 16 %, nach 9 Stunden ca. 98 % und am Reaktionsende ca. 99%.

Erstaunlicherweise bildete sich das Dihydrid $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ **14** als Hauptprodukt bei der Reduktion des Dibromids $[\text{}^4\text{CpNiBr}]_2$ **11** mit NaH oder mit Na_3Sb_7 in THF oder auch in Pentan. Eine Elementaranalyse des Reduktionsmittels Na_3Sb_7 bestätigte, dass dieses weder restliches Ammoniak noch andere wasserstoffhaltige Verunreinigung enthielt. So war keine andere Hydridquelle außer dem Lösungsmittel (THF oder Pentan) im Reaktionsgemisch vorhanden. Da

das Dinickelocen $[\text{Cp}^{\prime\prime}\text{Ni}]_2$ **3** aus Pentan auskristallisiert wurde, musste es ein sehr reaktives Zwischenprodukt $[\text{CpNi}]$ **10** geben, das in der Lage ist, Pentan anzugreifen und in das Dihydrid umzuwandeln. Durch Auswertung der NMR-Spektren und anhand von weiteren Überlegungen wurde eine Arbeitshypothese zur Reduktion von $[\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan erstellt (Schema 21, siehe Kapitel 3.1.2.5).

Die sehr reaktive monomere Zwischenstufe $[\text{CpNi}]$ **10** kann aus dem Bromo-verbrückten Dinickelat(I) **21** entstehen. Die Geschwindigkeit der Bildung des Dinickelocens $[\text{Cp}^{\prime\prime}\text{Ni}]_2$ **3** durch Dimerisierung von $[\text{CpNi(I)}]$ ist sehr niedrig, weil sich zwei Fragmente begegnen müssen, die nur in sehr niedriger Konzentration vorliegen und möglicherweise nur eine begrenzte Lebensdauer aufweisen. Deshalb findet die Dimerisierung zweier $[\text{CpNi(I)}]$ -Fragmente **10** in Pentan kaum statt. Die monomere Zwischenstufe $[\text{CpNi(I)}]$ **10** greift aus Mangel an anderen Reaktionspartnern das Lösungsmittel Pentan an. Das $[\text{CpNi(I)}]$ -Fragment **10** kann vermutlich ein H^\bullet -Radikal aus dem Lösungsmittel abstrahieren oder das Lösungsmittel z. B. durch oxidative Addition der C-H-Bindung einer Methylgruppe an Nickel(I) addieren. Durch β -H-Eliminierung könnte aus dem so gebildeten Pentylnickelkomplex $[\text{CpNi(H)(C}_5\text{H}_{11})]$ das Dihydrid $[\text{CpNi(III)(H)}_2]$ **22** entstehen, bei dem es sich vermutlich um den Komplex Neu1 handelt. Dieses Dihydrid **22** könnte unter Dimerisierung mit reduktiver Eliminierung von H_2 das Ni(II)-Hydrid **14** bilden.

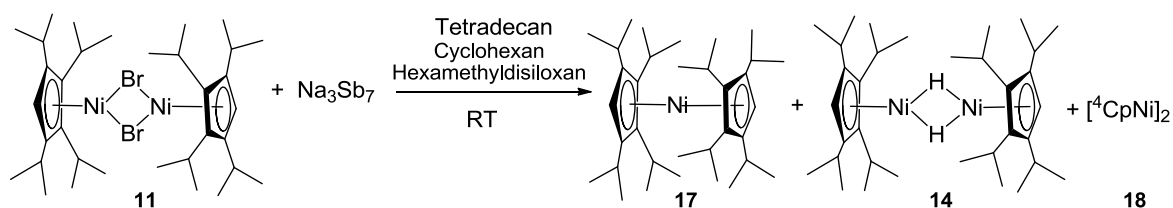


Schema 21: Schematische Vorstellung von dem Reaktionsablauf der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan und mit NaH in THF. Die ausführlichen Hypothesen zeigen Kapitel 3.1.2.5 und 3.1.5.4

Der entscheidende Unterschied zur Pentan-Reaktion während der Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ **11** mit Natriumhydrid in THF (Verlauf **C**) besteht vermutlich nicht nur darin, dass Natriumhydrid angewendet wird, sondern auch dass das THF viel schneller angegriffen wird als Pentan. Vermutlich zerfällt der ionische $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})]\text{Na}^+$ **21** Komplex in Gegenwart von NaH direkt in Natriumbromid und zwei Äquivalente $[\text{}^4\text{CpNi}]$ **10**, die mit THF das Dihydrid **14** ergeben und nur zu einem kleinen Teil das Dinickelocen $[\text{}^4\text{Cp}'''\text{Ni}]_2$ **3** bilden. Die Dimerisierung zweier $[\text{}^4\text{CpNi(I)}]$ -Fragmente findet in THF kaum statt, weil die $[\text{}^4\text{CpNi(I)}]$ -Fragmente in niedriger Konzentration vorliegen und mit dem Lösungsmittel THF reagieren. Das Dihydrid $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})_2]$ **14** reagiert mit dem Dibromid-Edukt **11** zum $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Komplex **20**, der bei weiterer Reaktion mit Natriumhydrid wieder in Bromo-dinickelat(I) **21** übergeht. Somit wird der Zyklus geschlossen. Die Reaktion endet mit der Bildung des Dihydrids $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})_2]$ **14**, da kein Edukt mehr zur Verfügung steht.

Die Beobachtung, dass Pentan während der Reaktion angegriffen wird, wurde als Anlass für weitere Experimente in Tetradeacan, Cyclohexan und Hexamethyldisiloxan genommen (siehe Kapitel 3.1.9).

Das Tetradeacan wurde als Lösungsmittel größerer Kettenlänge und daher niedrigerer Methylgruppen-Konzentration im Vergleich zu Pentan ausgesucht. Das Hexamethyldisiloxan wurde wegen des elektronischen Unterschieds zwischen Alkyl- und Silyl-Methylgruppen getestet. Das Cyclohexan wurde als ein cyclisches Lösungsmittelmolekül ohne Methylgruppen angewendet.



Das Experiment zeigte, dass die Bildung von Dihydrid **14** in Tetradeacan, Cyclohexan und Hexamethyldisiloxan deutlich behindert ist, jedoch statt dem erwarteten Dinickelocen **18** ein Octaisopropylnickelocen **16** gebildet wurde (siehe Kapitel 3.1.9).

Die Kreisdiagramme (siehe Abbildung 143) zeigen einen Vergleich der Reaktionsverläufe der Reduktion von $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in alternativen Lösungsmitteln. Die angegebenen Stoffmengenanteile (als Molenbrüche angegeben) wurden aus den Integralen der NMR-Spektren abgeleitet.

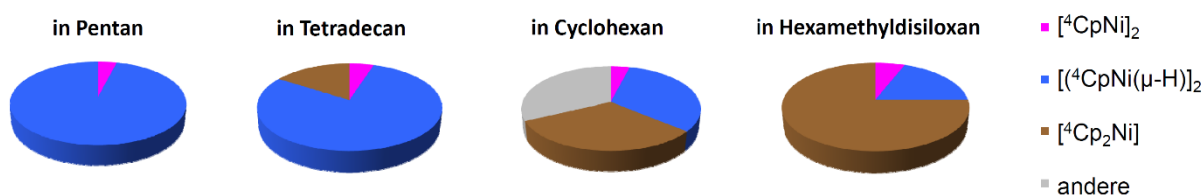


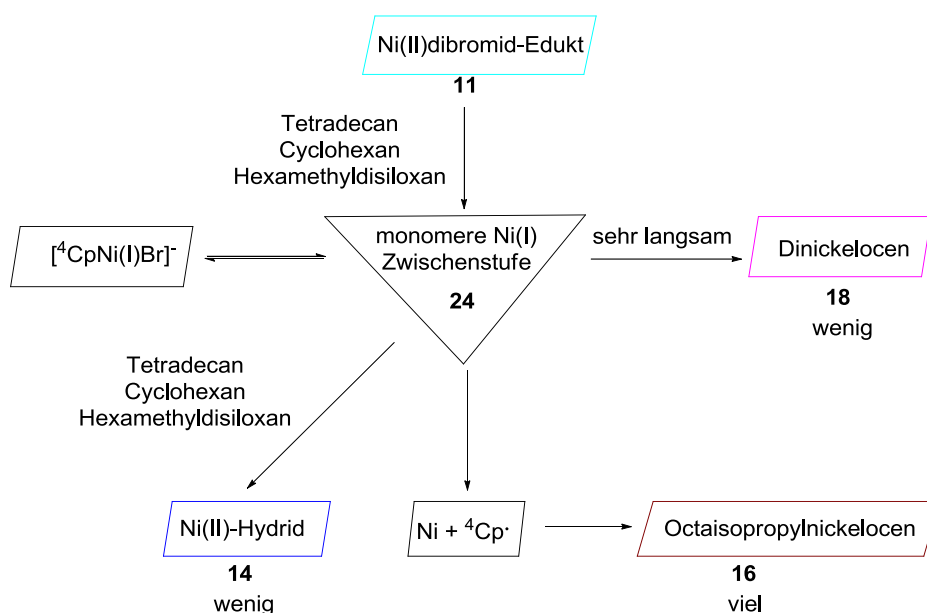
Abbildung 143: Die Reduktion von $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in alternativen Lösungsmitteln.

Die oben genannten Lösungsmittel erwiesen sich für die selektive Gewinnung des Dinickelocens **18** durch Reduktion von $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 als ungeeignet.

Spätere Erkenntnisse (siehe Kapitel 3.1.11) weisen darauf hin, dass sie für die Herstellung des Dinickelocens durch Behandlung von $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})\text{Ni}^4\text{Cp})]$ mit einer Base geeignet sein könnten.

Der Reaktionsablauf in Cyclohexan unterscheidet sich deutlich von der anderen. Das ist völlig nachvollziehbar, da das Cyclohexan keine Methylgruppen besitzt und keinen schnellen Angriff

an einer Methylgruppe ermöglichen kann. Deshalb zeigt sich an dieser Stelle eine andere Reaktivität der hochreaktiven Intermediate. Es wäre denkbar, dass in Abwesenheit von Methylgruppen radikalische Reaktionen beobachtet werden. Vermutlich ist die Abstraktion von H-Atomen aus Alkyl-CH₂-Gruppen langsamer als ein Angriff an einer Methylgruppe, weshalb diese Reaktivität in Pentan nicht in merklichem Umfang abläuft. Genaue Untersuchungen sind hier noch notwendig.



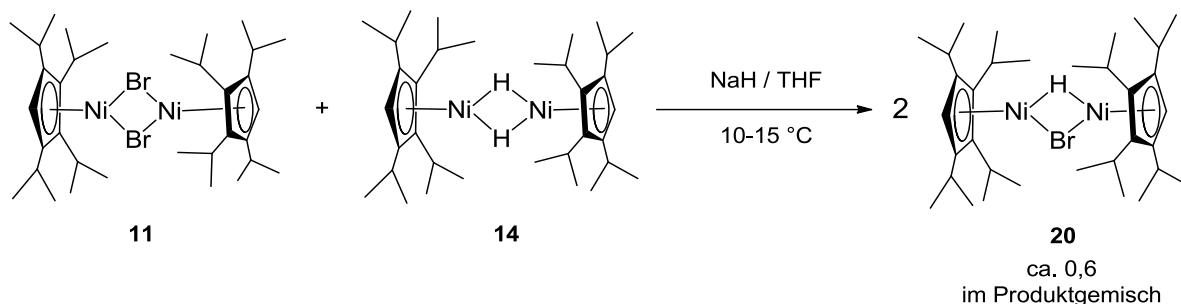
Schema 22: Schematische Vorstellung von dem Reaktionsablauf der Reduktion von $[\text{4CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ 11 mit Na_3Sb_7 in Tetradecan, Cyclohexan und Hexamethyldisiloxan. Ausführliche Arbeitshypothese zeigt Kapitel 3.1.9.

Schema 22 zeigt die Arbeitshypothese zum Reaktionsverlauf in den oben genannten Lösungsmitteln. Die Reaktion beginnt ebenso wie in Pentan. Weil der Unterschied bei den reaktiven, einkernigen Zwischenstufen einsetzt, beginnt dieses Schema beim Gleichgewicht $[\text{4CpNi}] \rightleftharpoons [\text{4CpNiBr}]^-$. Anders als mit Pentan kann die entstehende monomere Zwischenstufe $[\text{4CpNi(I)}]$ 10 mit den drei alternativen Lösungsmitteln nicht so schnell zum zweikernigen Dihydrid abreagieren. Der einkernige Halbsandwichkomplex $[\text{4CpNi(I)}]$ 10 ist offensichtlich kurzlebig, liegt deshalb nur in niedriger Konzentration vor und zerfällt vermutlich in Abwesenheit einer geeigneten Hydridquelle in Nickel und ein Tetraisopropylcyclopentadienyl-Radikal. Das letztere ist nun längerlebig und kann mit einem $[\text{4CpNi(I)}]$ -Fragment das Octaisopropylnickelocen $[\text{4Cp}_2\text{Ni}]$ 16 bilden. Wegen der niedrigen Konzentration von $[\text{4CpNi(I)}]$ 10 ist die Geschwindigkeit von dessen Dimerisierung zum Dinickelocen sehr niedrig.

So muss nach einem alternativen Weg gesucht werden, um Dinickelocen **18** mit größerer Selektivität und in besserer Ausbeute zu gewinnen. Das könnte z. B. durch die Stabilisierung des $[\text{CpNi(I)}]$ -Fragmentes durch Iodid oder eventuell Phosphan bzw. über eine während der Reduktion entstehende Zwischenstufe der Fall sein.

Die $[(\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Zwischenstufe **20** zeigte sich später dafür gut geeignet.

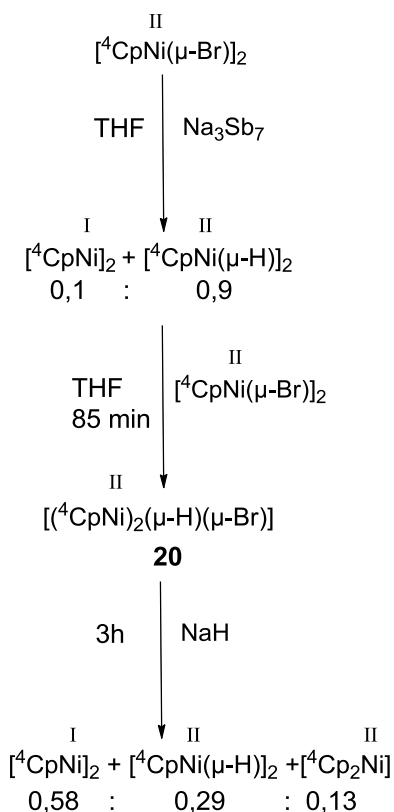
Kapitel 3.1.10 beschreibt die Herstellung des Komplexes **20**.



Die $[(\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Zwischenstufe **20** kann ohne jeglichen NaH-Einfluss in THF erhalten werden. Nach sechs Minuten in THF wurde der maximale Anteil von **20** im Produktgemisch mindestens 0,25 (siehe Kapitel 3.1.11) detektiert. Der orientierende Versuch zeigte, dass nach der Zugabe der katalytischen Menge von Na_3Sb_7 (0,1 Äq) der Anteil von **20** nach vier Stunden bis auf 0,40 signifikant anstieg und erreichte nach 36 Stunden ca. 0,50. Die besten Ergebnisse wurden jedoch in Anwesenheit von Natriumhydrid bei RT vermutlich in einer Radikalkettenreaktion erreicht. Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Kapitel 3.1.10.3 zu finden. Der Anteil von Komplex **20** erreichte in dem Fall mindestens 0,6 nach ca. zwei Stunden (siehe Kapitel 3.1.10). Wie die weiteren Untersuchungen mit $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **4** zeigen, verläuft diese Reaktion bei Raumtemperatur ziemlich rasch (siehe 3.4.5.2).

Bei einem Versuch (Verlauf **D**) wurde $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ -Dihydrid **1** gleichzeitig mit $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ **2** und Natriumhydrid in THF zusammengemührt. Diese Reaktion verlief ziemlich schnell. Schon nach einigen Minuten befanden sich im Reaktionsgemisch nur noch ca. 7 % des $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ **2**, 22 % des Dihydrid **1** und 15 % des $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **4**. Die relative Konzentration des Dinickelocens **3** betrug ca. 44 %, jedoch entstand im Reaktionsgemisch ca. 12 % des Hexa(tert.-butyl)nickelocens $[\text{Cp}_2'''\text{Ni}]$ **4**. Nach 1,5 h wurde kein Dinickelocen $[\text{Cp}'''\text{Ni}]_2$ **3** mehr detektiert, sondern ca. 83% des Dihydrids $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1**. Zwischen 1,5 Stunden und 24 Stunden wurden keine weiteren Veränderungen der Reaktionsgemischzusammensetzung festgestellt.

Bei dem anderen Versuch (Verlauf **E**) wurde die Reaktionsführung etwas verändert (siehe 3.1.11). Das $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ -Dihydrid **14** wurde mit $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ **11** ca. 85 Minuten lang gerührt und erst dann mit Natriumhydrid in THF versetzt (siehe 3.1.11).



Die maximale Konzentration des gewünschten Dinickelocens **18** erreichte nach 4,5 Stunden zwischen ca. 56 % und 58 %. Das ist der bislang höchste Anteil von $[\text{}^4\text{CpNi}]_2$ **18** im Reaktionsgemisch. Die relative Konzentration des Dihydrids erreichte in diesem Moment ca. 29 % (nach anderen Abschätzungen ca. 39 %). Auch bei dieser Reaktionsführung entstand das Octaisopropylnickelocen **16**; nach 4,5 Stunden erreichte dessen Anteil 13 % (nach anderen Abschätzungen ca. 5 %).

Diese Änderung der Reaktionsführung erwies sich als vorteilhaft (siehe Abbildung 144). Bereits zu Beginn der Reduktion liegt eine hohe Konzentration an $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ -Komplex **20** vor, die offenbar überhaupt nicht in $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})]\cdot\text{Na}^+$ **21**, sondern schnell in Dinickelocen $[\text{}^4\text{Cp}'''\text{Ni}]_2$ **18** und in einer Nebenreaktion in Octaisopropylnickelocen $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Ni}]$ **16** umgewandelt wird.

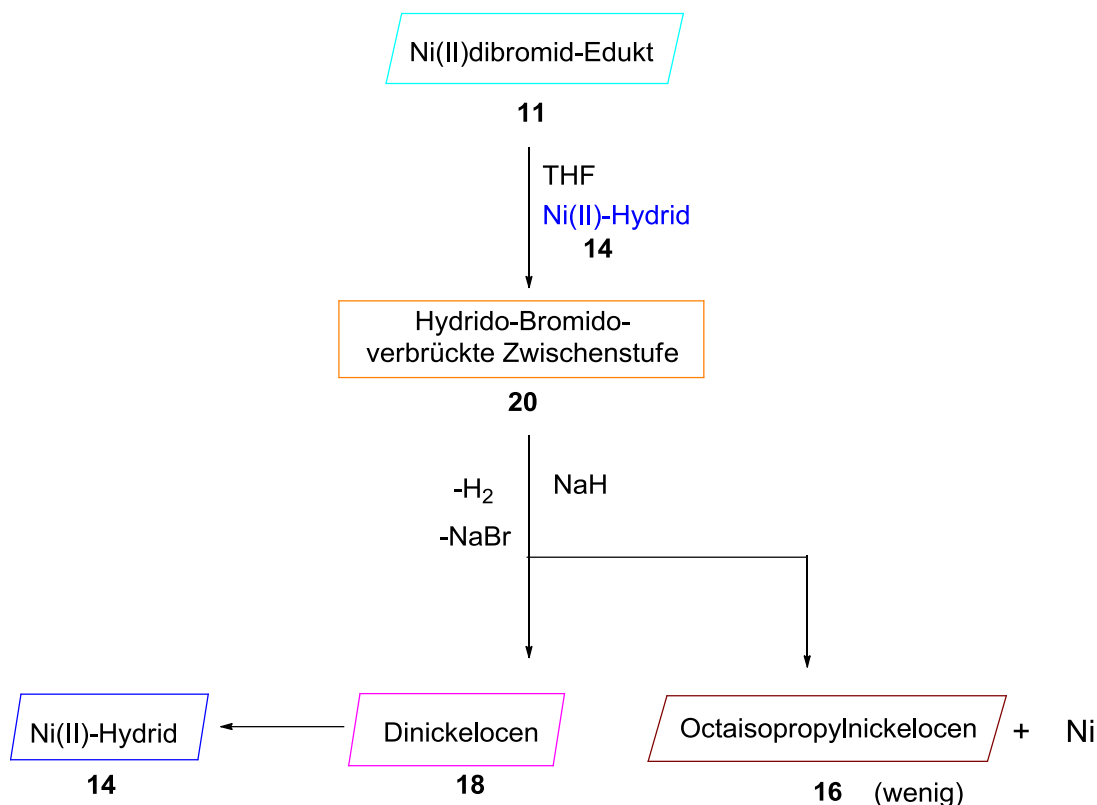


Abbildung 144: Schematische Vorstellung des Reaktionsverlaufes **E** des optimierten Versuches für die Gewinnung von Dinickelocen [$^4\text{CpNi}$]₂ **18**.

Da bei der Reaktion ca. 58 % Dinickelocen **18** entsteht, kann man eine Instabilität gegenüber Natriumbromid ausschließen. Dies bestätigt auch das Experiment mit DB-18-K-6 (siehe Kapitel 3.4.5.4).

Es soll im Weiteren untersucht werden, ob diese neu entwickelte Methode unter der Verwendung von Na_3Sb_7 als Reduktionsmittel eine noch bessere Ausbeute von Dinickelocen **18** liefern kann.

Das erfolgreiche Reaktionsmodell wurde auf die $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Edukte übertragen. Da erfahrungsgemäß die Reduktion mit einem $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Liganden etwas langsamer verläuft, wurde das Reaktionsgemisch nach 85 Minuten Rühren von [$\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})$]₂-Dihydrid **1** mit [$\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})$]₂ **2** und anschließender Zugabe von Natriumhydrid in THF 9 Stunden lang reagieren lassen. Das Experiment zeigte, dass der Anteil des gewünschten Dinickelocens [$\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}$]₂ **3** im Reaktionsgemisch ca. 61 % betrug. Während dieses Experimentes war es möglich, den Dihydrid **1**-Anteil im Reaktionsgemisch niedrig zu halten und im Vergleich zu den in Kapitel 3.3.1 und 3.3.3 beschriebenen Versuchen auf ca. 4 % zu reduzieren. Unerwartet entstand während der Reaktion im Gemisch kein Nickelocen als Nebenprodukt im Vergleich zu analogen Umsetzung mit [$(^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})$] **11**. Da nach 9 Stunden noch ca. 12 % Zweikernkomplex

$[(\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ **5** und ca. 6 % Bromid-Edukt **2** vorlagen, könnte es gelingen, durch die Reaktionszeitoptimierung den Anteil des $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni}]_2$ **3** bei dem oben beschriebenen Experiment weiter zu erhöhen.

Das Balkendiagramm (siehe Abbildung 145) zeigt den Vergleich zwischen den Reaktionsverläufen **A**, **D** und **E**. Der Reaktionsverlauf **A** zeigt die Reduktion von $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan. Bei dem Reaktionsverlauf **D** wurde das $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-H}))_2]$ -Dihydrid **14** mit dem Dibromid-Edukt $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** und NaH in THF gleichzeitig angesetzt. Der Reaktionsverlauf **E** veranschaulichte die optimierte Reaktionsführung, bei dem $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ -Dihydrid **1** mit dem Dibromid-Edukt $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ **2** umgesetzt, 85 min gerührt und anschließend mit NaH in THF umgesetzt wurde.

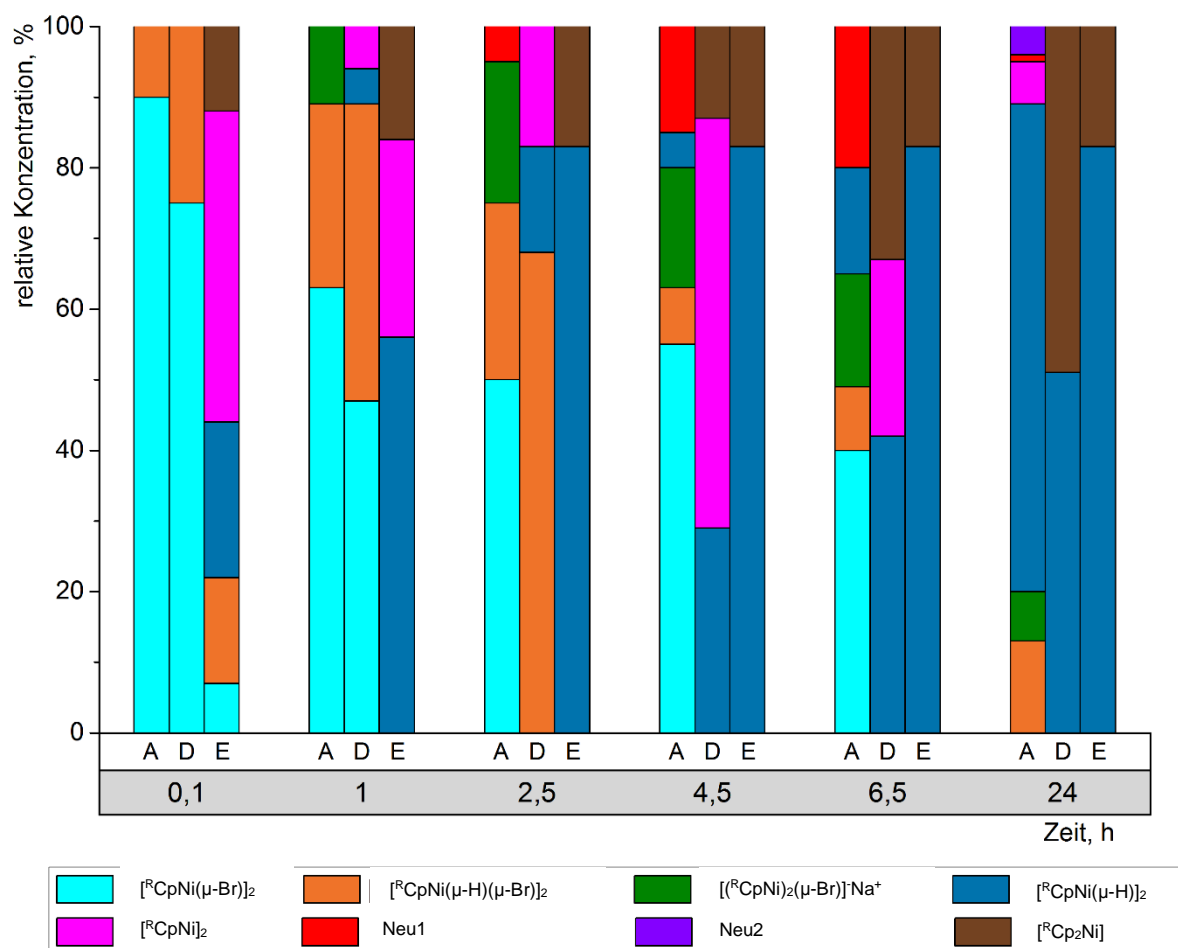


Abbildung 145: Der Vergleich zwischen den Reaktionsverläufen nach verschiedenen Methoden innerhalb von 24 h. **A**: Die Reduktion von $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan. **D**: Das Dihydrid $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-H}))_2]$ **14** wurde mit dem Dibromid-Edukt $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** umgesetzt, 85 min gerührt und anschließend mit NaH in THF umgesetzt. **E**: Das Dihydrid $[\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ **1** wurde mit dem Dibromid-Edukt **2** und NaH in THF gleichzeitig angesetzt.

Nach umfangreichen Untersuchungen gelang es schließlich, eine optimale Methode zur Herstellung des $[\text{}^4\text{CpNi}]_2$ Dinickelocens **18** zu finden und seinen Anteil im Reaktionsgemisch von ca. 6 % in der Reaktion von $[(\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan nach 24 Stunden (Reaktionsverlauf **A**) auf 58 % während des Reaktionsverlaufs **D** nach 4,5 Stunden zu erhöhen.

Die Reduktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br}))_2]$ **11** mit Na_3Sb_7 in Pentan lieferte einen Anteil des $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ Dinickelocens **3** im Reaktionsgemisch von ca. 15 %. Die zum Reaktionsverlauf **D** analoge Umsetzung mit $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ brachte nach 10,5 Stunden einen Anteil des $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ Dinickelocens **3** im Reaktionsgemisch von ca. 61 %.

Es könnte auch sein, dass durch ein geschicktes Verfahren bei einer tieferen Temperatur durch Protonenabstraktion aus dem gemischten Hydrid/Bromid-Dimer in einem kühlbaren Lösungsmittel (außer Cyclohexan), viel weniger Nebenreaktionen entstehen. Ein zweistufiges Verfahren, bei dem zuerst in THF möglichst reiner Hydrid/Bromid-Komplex hergestellt, isoliert und anschließend unter anderen Bedingungen (hier sollten verschiedene Lösungsmittel bei unterschiedlichen Temperaturen getestet werden) mit einer Base umgesetzt wird, ist auch denkbar.

Eine interessante Beobachtung wurde bei der genauen Betrachtung der NMR-Spektren von den oben diskutierten Gemischen der Reaktionsverläufe (**A**, **B**, **C**) gemacht, nämlich die Verdopplung der Signale der tert.-Butylgruppen von Dinickelocen **3**, Dihydrid **1** und Dibromid **2**. Die Ring-H-Signale sind unauffällig. Die Hypothese von *P. Holland* [121] zum H/D-Austausch mit dem deuterierten Lösungsmittel hat sich nicht bestätigt (siehe 3.4.2.1). Die Deuterium-Austausch-Experimente nach wenigen Stunden, 24 und 72 Stunden haben keine Erkenntnisse bzgl. Signalverdopplung gebracht. Zur Annahme von Rotameren passen je nach Probe sehr unterschiedlichen Integralverhältnisse der genannten Signale nicht. Frisch hergestellte und sofort vermessene Proben zeigen keine oder nur ganz leichte Aufspaltung des Dinickelocensignals. Die Aufspaltung wird nur dann beobachtet, wenn isolierte, leicht teerige Proben unter Schutzgas aufbewahrt wurden und nach ca. 2 - 4,5 Stunden vermessen wurden.

Bei der Anwesenheit des Dinickelocens in der Probe werden auch Signalverdopplungen des Dihydrids und Dibromids beobachtet. Sobald Dinickelocen nicht oder nur in Spuren vorhanden ist, sind die Signale des Dihydrids und Dibromids auch nicht aufgespalten. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass möglicherweise neue Verbindungen entstehen. Interessant ist, dass bei der Anwesenheit aller drei Komplexe im Gemisch die Signalverdopplung des Dibromids und Dihydrids beobachtet wird und nur in der Abwesenheit des Dibromids die Verdopplung des Dinickelocens und Dihydrids. Genaue Untersuchungen sind hier notwendig.

Die NMR-Spektren der Rohgemische aus den Vorexperimenten mit dem Bis $[(\mu\text{-bromo})(\eta^5\text{-(4-n-Butylphenyl)tetraphenylcyclopentadienyl)}\text{-nickel(II)}]$ (Cp^{BIGc} -Ligand,

[142], [143]) geben unter gleichen reduktiven Bedingungen mit Na_3Sb_7 (1 : 2,5) in THF Hinweise bezüglich des Entstehens des entsprechenden paramagnetischen Dinickelocens bzw. seines Dihydrids. In den ESI-Massenspektren wurde das intensive Signal zur Formel $\text{C}_{74}\text{H}_{57}\text{Ni}_2$ detektiert, was dem Bis $\{\eta^5\text{-(4-n-butylphenyl)tetraphenylcyclopentadienyl}\}$ dinickelocen unter der Abspaltung einer n-Butyl-Gruppe während der Messung entspricht. Laut CHN-Analyse war die Reaktion nach drei Tagen nicht ganz vollständig abgelaufen, jedoch wies das entstandene Rohprodukt eine gute Ausbeute (ca. 63%) und Konsistenz auf. Es lag als violett-brauner in Dichlormethan und Toluol gut löslicher Feststoff vor. Jedoch war er gegen diese Lösungsmittel über lange Zeit instabil, sodass die Kristallisationsansätze keinen Erfolg brachten. Nach der Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{BIGc}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit dem NaHg_x in THF fand keine Reaktion statt, im Reaktionsgemisch wurde nur noch die schwarze Ausgangsverbindung Bis $[(\mu\text{-bromo})(\eta^5\text{-(4-n-Butylphenyl)tetraphenylcyclopentadienyl})\text{-nickel(II)}]$ detektiert.

Der Dimethylamino-1-naphthylmethyl-2,3,4,5-tetraisopropylcyclopentadienyl-Ligand ($^{\text{D}}\text{Cp}$, [36]) hat seine Instabilität während der Reduktionsreaktion mit NaHg_x in Toluol unter Stickstoff gezeigt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das erste 1,1',2,2',4,4'-hexa(tert.-butyl)dinickelocen 3 nach der Reduktion mit Na_3Sb_7 in Pentan isoliert und charakterisiert. Der Ablauf der Reduktionsreaktion wurde genau untersucht. Durch eine optimierte Reaktionsführung konnte die Ausbeute des Dinickelocens 3 verbessert werden.

Es sollte jetzt gut möglich sein das Octaisopropyldinickelocen zu isolieren. Die Gewinnung des Decaisopropyldinickelocens stellt auch eine Herausforderung dar.

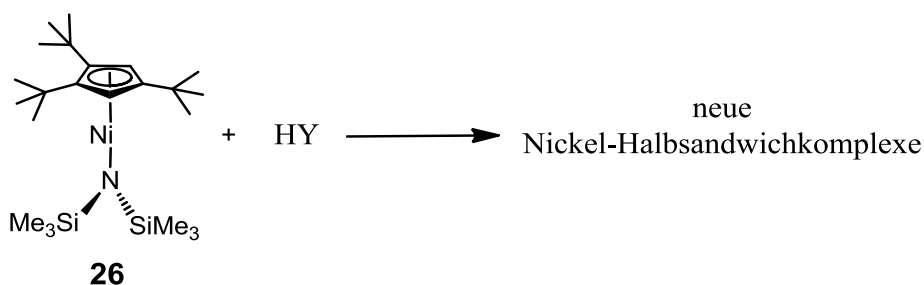
Die reaktive $[(^{\text{R}}\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ Zwischenstufe soll isoliert, charakterisiert und erforscht werden. Die Isolierung des ionischen intensiv grün gefärbten Bromo-verbrückte-Dinickelats $[(^{\text{R}}\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})]\text{Na}^+$ kann mit Schwierigkeiten verbunden sein. Deshalb könnte man versuchen diesen Komplex aus $[(^{\text{R}}\text{CpNi})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ mithilfe von Natriumbis(trimethylsilyl)amid herzustellen, mit $\text{NiBr}_2 \cdot (\text{DME})$ umzusetzen und als $\{[(^{\text{R}}\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})]_2\text{Ni}\}$ auszukristallisieren.

Die Untersuchung der weiteren Reaktivität des Dinickelocens, seiner katalytischen und magnetischen Eigenschaften stellen die nächste Ziele dar. Laut Vorexperimenten wurde unter oben genannten reduktiven Bedingungen nicht nur THF und Acetonitril, sondern auch z. B. das Tolan ins Dinickelocen-Molekül unter der Verwendung von Cp''' , ^4Cp und ^5Cp -Liganden eingebaut. Die reaktive Zwischenstufe auf dem Syntheseweg zum Dinickelocen sollte z. B. an Toluol oder Methan ihre Reaktivität zeigen. Die Versuche liefern Hinweise, dass Dinickelocen mit dem Bromid und Dihydrid eine gewisse Reaktivität zeigt.

5.2 Mehrkernige Metallkomplexe mit redoxaktiven Liganden bzw. interessanten magnetischen Eigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Ausgangsverbindung [Bis(trimethylsilyl)amido](η^5 -tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel(II) **26** gewonnen. Der grün-braune, in Pentan lösliche, luft-, feuchtigkeit- und temperaturempfindliche Komplex $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ **26** wurde ausgehend von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ **2** und zwei Äquivalenten $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ **25** oder $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ **24** in Pentan erhalten und charakterisiert.

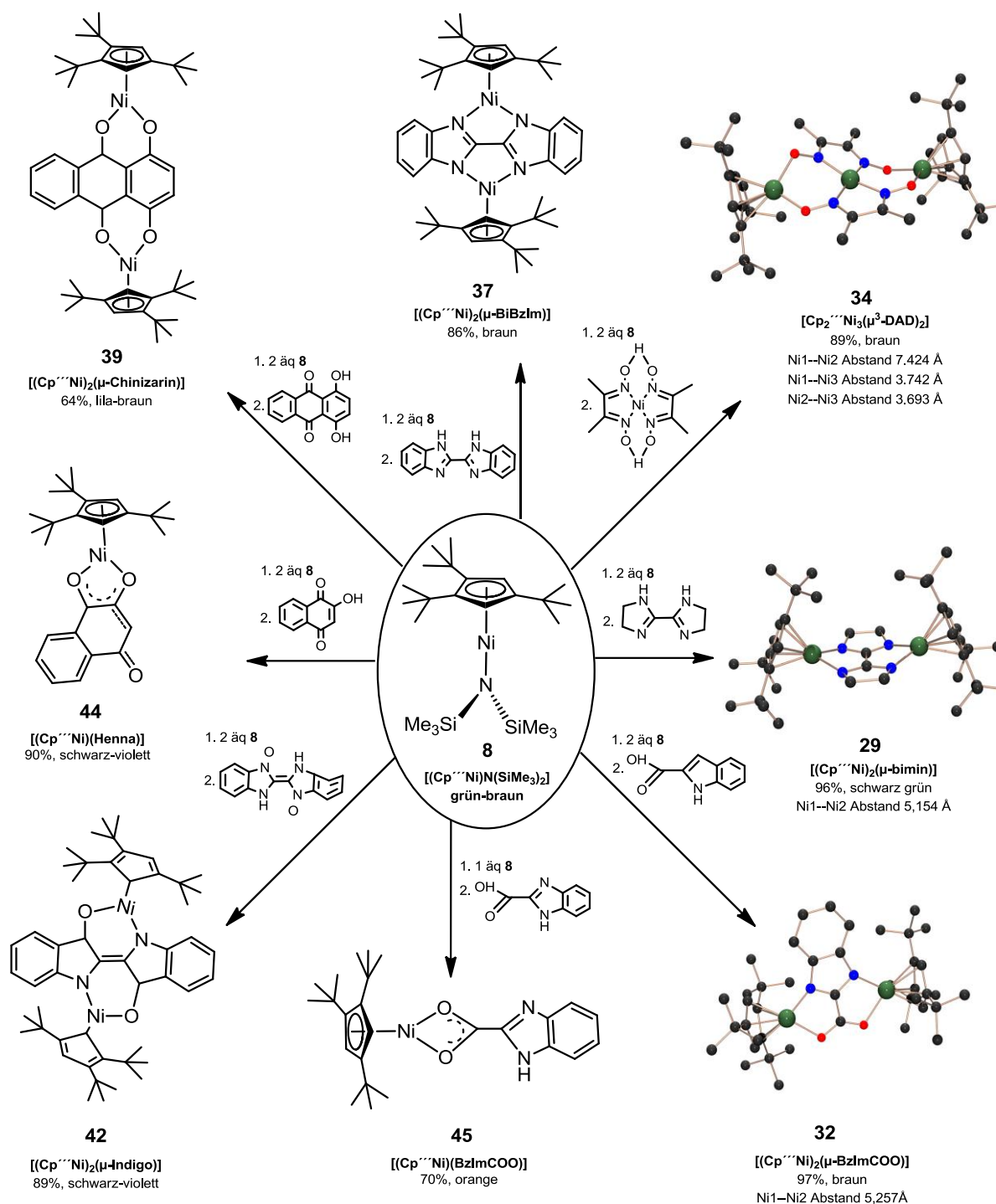
Die Verbindung **26** ist sehr reaktiv. Die Experimente (siehe Kapitel 3.5.2 - 3.5.5) zeigten, dass der einkernige Nickel(II)-Komplex $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{SiMe}_3)_2]$ **26** eine exzellente Ausgangsverbindung für die Synthesen der Alkylcyclopentadienylnickel(II)-Komplexe mit der protonierten Form monoanionischer O- oder N-Donorliganden. Die Silylamid-Gruppe fungiert als Base und koordiniert neue Liganden durch Protonenabspaltung aus geeigneten Vorstufen.



Y= anionischer O- oder N-Donorligand

Auf diese Weise war es möglich, neue Nickel-Halbsandwichkomplexe zu erhalten. Schema 23 zeigt eine Übersicht, darunter auch die Kristallstrukturen dreier Komplexe, von denen für den Dreikernkomplex **34** auch die magnetischen Eigenschaften im festen Zustand untersucht wurden.

Naturfarbstoffe wie Indigo (2,2'-Bis(2,3-dihydro-3-oxoindolylden), Chinizarin (1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinon) und Henna (2-Hydroxy-1,4-naphthochinon) zeigten sich als geeignete anionische O- oder N-Donorliganden für die Herstellung der neuen Nickel-Halbsandwichkomplexe und sollen weiter erforscht werden.



Schema 23: Neue Nickel-Halbsandwichkomplexe.

6 Literaturverzeichnis

- [1] G. Sparrow, *The Elements. Nickel*, Marshal Cavendish Corporation, **2005**.
- [2] R. J. Meyer, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Nickel: Teil I.*, Springer Verlag, **1967**.
- [3] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, De Gruyter Verlag, **2007**.
- [4] H. Mückter, „Das verhexte Metall,“ *Pharmazeutische Zeitung*, Nr. 37, **2005**
- [5] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat und R. Alsfasser, *Riedel, moderne Anorganische Chemie*, 4. Auflage, 722-724: De Gruyter-Verlag, **2012**.
- [6] T. Seilnacht, „CD-ROM Chemieunterricht und Chemiedidaktik,“ Seilnacht Verlag & Atelier, Bern, **2015**.
- [7] P. A. Caro, *Rare Earths*, Madrid: Editorial Complutense, **1998**.
- [8] A. E. v. Arkel, P. Aßmann, G. Borelius, G. Chaudron, E. J. Daniels, R. Gadeau, W. Geibel, W. Graßmann, C. R. Hayward, G. Jantsch, W. Kroll, P. Rosbaud, L. Schlecht, W. Schopper, J. Spanner, M. Waehlert, H. Winter, K. Lins und D. J. Macnaughtan, *Reine Metalle. Herstellung · Eigenschaften · Verwendung*, Springer Verlag, **1939**.
- [9] B. Neumann, *Die Metalle*, Nabu Press, **2010**.
- [10] C. Rau und S. Eichner, *Phys. Rev.* **1986**, 34, 6347–6350.
- [11] F. Aigner, „Das Metall, das sich beim Ausdehnen zusammenzieht,“ 2014[Online]. Available: https://www.tuwien.ac.at/aktuelles/news_detail/article/8953/. [Zugriff am 20.08.2015].
- [12] W. Pepperhoff und M. Acet, *Konstitution und Magnetismus des Eisens und seiner Legierungen*, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, **2000**.
- [13] P. Mohn, K. Schwarz und D. Wagner, *Physica B* **1989**, 161, 153-156.
- [14] P. Mohn, K. Schwarz und D. Wagner, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 3318.
- [15] A. V. Ruban, S. Khmelevskyi, P. Mohn und B. Johanson, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 014420.

- [16] Bildnachweis [12]: Mit freundlicher Genehmigung von Springer (Lizenznummer 3717590206103).
- [17] A. Streitwieser und C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1980**.
- [18] K. Becker, *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86*, 2105–2114.
- [19] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner Verlag, **2008**.
- [20] D. Steinborn, *Grundlage der metallorganischen Komplexkatalyse*, 2. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, **2010**.
- [21] K. Fischer, K. Jonas, P. Mischbach, R. Stabba und G. Wilke, *Angew. Chemie* **1973**, *23*, 1002-1012.
- [22] T. Matsumoto, T. Nagahama, J. Cho, T. Hizume und M. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10578-10580.
- [23] G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinbrücke, D. Walter und H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 157-166.
- [24] „Lexikon der Biologie, Nickel,“ 1999 [Online]. Available: <http://www.spektrum.de/lexikon/biologie/nickel/46368>. [Zugriff am 25.08.2015].
- [25] M. J. Maroney und S. Ciurli, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4206-4228.
- [26] T. Matsumoto, T. Nagahama, J. Cho, T. Hizume und M. Suzuki, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 5010578-10580. **2011**
- [27] D. C. Koester und D. B. Werz, *Nachrichten aus der Chemie* **2011**, *59*, 40-43.
- [28] K. Tamao, K. Sumitani und M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376.
- [29] V. B. Phapale und D. J. Cadenas, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1598–1607.
- [30] Q. Sun, L. Cai, H. Ma, C. Yuan und W. Xu, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14164-14166.
- [31] Bildnachweis [30]: Mit freundlicher Genehmigung von Royal Society of Chemistry (Lizenznummer 3717601020153).
- [32] D. Saurenz, *Synthese und Reaktivität von Alkylcyclopentadienyl-Nickelkomplexen*, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **2000**.
- [33] F. Zimmer, *Tri(tert.-butyl)cyclopentadienylnickel-Fragment als Synthesebaustein*,

- Dissertation, Universität Kaiserslautern, **2003**.
- [34] M. Schär, *Paramagnetische Tetraisopropylcyclopentadienylnickel-Komplexe*, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, **1995**.
- [35] H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 750.
- [36] D. Weismann, *Extrem sperrige und extrem reaktive Tetra- und Pentaalkylcyclopentadienylkomplexe von Eisen und Nickel für die Aktivierung von N₂, H₂ und von C-H-Bindungen*, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, **2011**.
- [37] S. Reh, *Synthese und Charakterisierung von Cobalt(II)-, Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexen mit interessanten magnetischen Eigenschaften*, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, **2013**.
- [38] M. Graf, G. Wolmershäuser, H. Kelm, S. Demeshko, F. Meyer und H.-J. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 950–953.
- [39] H. Werner und T. Ngo-Khae, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 322–331.
- [40] N. Voiculescu, *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, 15, 671–675.
- [41] N. Voiculescu, *Appl. Organometal. Chem.* **2002**, 16, 99–103.
- [42] W. Tapala, T. J. Priorb und A. Rujiwatra, *Acta Cryst.* **2013**, E69, m286–m287.
- [43] X. Huang, C. Fan, J. Lu, C.-M. Liu, Z. Lu und Y. Nie, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 2439–2443.
- [44] Bildnachweis [43]: Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons (Lizenznummer 3717610805270).
- [45] S. Giri, R. Biswas, A. Ghosh und S. K. Saha, *Polyhedron* **2011**, 30, 2717–2722.
- [46] Bildnachweis [45]: Mit freundlicher Genehmigung von Elsevier (Lizenznummer 3717620623123).
- [47] F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson und J. S. Wood, *SCIENCE* **1964**, 145, 1305–1306.
- [48] T. Li, S. Schulz und P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3759–3771.
- [49] F. A. Cotton, C. A. Murillo und R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, New York: Springer, **2005**, S. 633–634.
- [50] M. Horacek, V. Kupfer, U. Thewalt, P. Stepnicka und K. Mach, *Journal of*

Organometallic Chemistry **1999**, 584, 286–292.

- [51] J. Meyer, S. Gonzales-Gallardo, S. Hohnstein, D. Garnier, M. K. Armbruster, K. Fink, W. Kloppe und F. Breher, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 2905-2914.
- [52] B. Wu, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman und C. M. Thomas, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2044-2049.
- [53] S. Kuppuswamy, T. R. Cass, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman und C. M. Thomas, *Inorganica Chimica Acta* **2015**, 424, 167-172.
- [54] B. P. Greenwood, G. T. Rowe, C. H. Chen, B. M. Foxman und C. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 44-45.
- [55] A. L. Ward, W. W. Lukens, C. C. Lu und J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 3647–3654.
- [56] Bildnachweis [55]: Adapted with permission from [55]. Copyright 2014 American Chemical Society.
- [57] J. Hicks, C. E. Hoyer, B. Moubaraki, G. L. Manni, E. Carter, D. M. Murphy, K. S. Murray, L. Gagliardi und C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5283–5286.
- [58] Bildnachweis [57]: Adapted with permission from [57]. Copyright 2014 American Chemical Society.
- [59] D. L. Reger und S. S. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10406-10407.
- [60] X.-W. Li, W. T. Pennington und G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7578-7579.
- [61] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon und G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5471-5472.
- [62] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla und A. Monge, *SCIENCE* **2004**, 305, 1136-1138.
- [63] S. L. Richardson, T. Baruah und M. Pederson, *Chemical Physics Letters* **2005**, 415, 141-145.
- [64] T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fetting, G. J. Long und P. P. Power, *SCIENCE* **2005**, 310, 844-847.
- [65] S. P. Green, C. Jones und A. Stasch, *SCIENCE* **2007**, 318, 1754-1756.

- [66] T. Nguyen, W. A. Merrill, C. Ni, H. Lei, C. Fettinger, B. D. Ellis, G. J. Long, M. Brynda und P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9115–9117.
- [67] Bildnachweis [48]: Mit freundlicher Genehmigung von Royal Society of Chemistry (Lizenznummer 3717720153768).
- [68] Bildnachweis [64]: Mit freundlicher Genehmigung von AAAS (Lizenznummer 3717720923565).
- [69] Bildnachweis [66]: Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons (Lizenznummer 3717730218003).
- [70] Y.-Y. Zhou, D. R. Hartline, T. J. Steiman, P. E. Fanwick und C. Uyeda, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11770–11777.
- [71] Bildnachweis [70]: Adapted with permission from [70]. Copyright 2014 American Chemical Society.
- [72] T. J. Steiman und C. Uyeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*(18), 6104–6110.
- [73] Y. Xie und H. F. Schäfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2818–2819.
- [74] Bildnachweis [73]: Adapted with permission from [73]. Copyright 2005 American Chemical Society.
- [75] X. Li, H. S., Y. Zeng, Z. Sun, S. Zheng und L. Meng, *Organometallics* **2013**, *32*, 1060–1066.
- [76] M. Schär, D. Saurenz, F. Zimmer, I. Schädlich, G. Wolmershäuser, S. Demeshko, F. Meyer, H. Sitzmann, O. M. Heigl und F. H. Köhler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6298–6305.
- [77] H. Bauer, *Alkylcyclopentadienylkomplexe von Eisen, Nickel und Zirkonium*, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, **2013**.
- [78] H. Bauer, A. Glöckner, A. C. T. Kuate, S. Schäfer, Y. Sun, M. Freytag, M. Tamm und H. Sitzmann, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15818–15828.
- [79] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [80] J. Ertl, *Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Pn -Liganden in der Koordinationssphäre von Mo, Fe und Co*, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, **2004**.

- [81] H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 354, 203-214.
- [82] C. Paetz, *Synthese und Untersuchung von lipophiler Platinverbindungen*, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, **2004**.
- [83] D. Aydin-Cantürk, *Synthese und Charakterisierung neuer Übergangsmetallkomplexe*, Dissertation, Universität Stuttgart, **2013**.
- [84] K. P. Sarma und R. K. Poddar, *Transition Met. Chem* **1983**, 8, 31-33.
- [85] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Auflage, Thieme Verlag, **2012**, S. 114-115.
- [86] T. Polzer, *Schwingungsspektroskopie und Normalkoordinaten-Rechnungen von Halbsandwich-Komplexen*, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**.
- [87] H. Sitzmann, D. Saurens, G. Wolmershäuser und A. Klein, *Organometallics* **2001**, 20, 700-705.
- [88] Y. Shu A., A. R. Corcos, E. A. Hillard, R. Clerac und J. F. Berry, *J. A. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13538-13541.
- [89] F. Baumann, E. Dormann, Y. Ehleiter, W. Kaim, J. Kärcher, M. Kelemen, R. Krammer, D. Saurens, D. Stalke, C. Wachter, G. Wolmershäuser und H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 587, 267-283.
- [90] Bildnachweis [88]: Reprinted with permission from [88]. Copyright 2014 American Chemical Society.
- [91] M. P. Castellani, S. J. Geib, A. L. Rheingold und W. C. Trogler, *Organometallics* **1987**, 6, 1703.
- [92] P. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6491-6493.
- [93] T. Eger, *Cyclopentadienyl-Halbsandwichkomplexe mit Eisen und Aluminium*, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, **2014**.
- [94] H. Sitzmann, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1293-1297.
- [95] G. C. Venier und E. M. Casserly, *J. Am. Che. Soc.* **1990**, 112, 2808-2809.
- [96] J. L. Kersten, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, C. P. Casey, R. A. Wiedenhoefer und C. E. C. A. Hop, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1364-1366.
- [97] J. J. Schneider, R. Goddard, S. Werner und C. Krüger, *Angew. Chem.* **1991**, 103,

- 1145-1147.
- [98] S. Pfirrmann, C. Limberg und B. Ziemer, *Dalton Trans.* **2008**, , 6689-6691.
- [99] J. R. Kokes und P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5032-5037.
- [100] M. Brecht, M. van Gastel, T. Buhrke und B. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13075-13083.
- [101] C. Mealli und T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9100-9102.
- [102] H. S. Shafaat, K. Weber, T. Petrenko, F. Neese und W. Lubitz, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11787-11797.
- [103] M. Y. Darensbourg, M. Ludwig und C. Riordan, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1630-1634.
- [104] J. Breitenfeld, R. Scopelliti und H. Xile, *Organometallics* **2012**, *31*, 2128-2136.
- [105] B. J. Müller und H. Dorner, *Angew. Chem. internat. Ed.* **1973**, *12*, 843.
- [106] M. J. Macazaga, S. Delgado, R. M. Medina und J. Macaguer, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 423-426.
- [107] S. Pfirrmann und C. H. C. Limberg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3407-3411.
- [108] S. Pfirrmann und C. H. C. Limberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3357-3361.
- [109] S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, C. Knispel, B. Braun, E. Bill und R. Stößer, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13684-13691.
- [110] Q. Dong, Y. Zhao, Y. Su, J.-H. Su und B. Wu, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13162-13170.
- [111] H. Gehring, H. C. I. J. Metzinger R., S. Harder und C. Limberg, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1629-1636.
- [112] H. D. Kaesz und R. B. Saillant, *Chemical Reviews* **1972**, *72*, 231-281.
- [113] G. G. Stanley, „Lecture Notes, Organometallic Chemistry,“ 2008[Online]. Available: <http://chem-faculty.lsu.edu/stanley/webpub/4571-full-notes-Fall-2008.pdf>. [Zugriff am 03.10.2015].
- [114] H. D. Kaesz und R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 231-281.
- [115] H. Sitzmann, T. Dezember, W. Kaim, F. Baumann, D. Stalke, J. Kärcher, E. Dormann, H. Winter, C. Wachter und M. Kelemen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2872-2874.

- [116] H. Sitzmann, T. Dezember, W. Kaim, F. Baumann, D. Stalke, J. Kärcher, E. Dormann, H. Winter, C. Wachter und M. Kelemen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3013-3016.
- [117] T. Dezember, 16-, 17-, und 18-Valenzelektronenkomplexe mit alkylierten Cyclopentadienyl- und Fulven-Liganden, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1996**.
- [118] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, Teubner Verlag, **1984**.
- [119] D. Schwarzenbach, *Kristallographie*, Springer Verlag Berlin, **2001**.
- [120] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm und D. Klimm, *Einführung in die Kristallographie*, 19. Auflage, München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, **2010**.
- [121] T. R. Dugan, E. Bill, K. C. MacLeod, W. W. Brennessel und P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 2370-2380.
- [122] J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski und M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1993**, 98, 5648.
- [123] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 1053.
- [124] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785.
- [125] C. Elschenbroich, *Organometallische Chemie*, 6. Auflage, Teubner, **2008**.
- [126] J. Bienkers, B. Hesse, F. van Bolhuis, A. J. Wagner und J. H. Teuben, *Organometallics* **1987**, 6, 459-469.
- [127] P. Sirsch, *Die Natur der agostischen Wechselwirkung in Komplexen des Lithiums und der frühen Übergangsmetalle*, Dissertation, Universität Augsburg, **2003**.
- [128] M. Brookhardt, M. Green und L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 1-24.
- [129] K. H. Haan, J. L. de Boer und J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, 31-38.
- [130] K. H. d. Haan, J. L. de Boer, J. H. Teuben, A. L. Spek und R. Huis, *Organometallics* **1986**, 5, 1726.
- [131] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2493-2499.
- [132] J. Müller, I. Piotrowski und L. Chrzanowski, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 467-474.
- [133] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer und J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 203-219.
- [134] R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. C. Baenziger und R. E. LaPointe, *J. Am. Chem. Sc.*

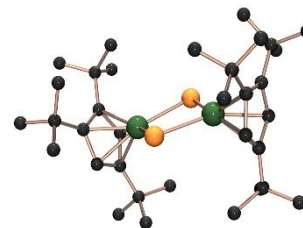
- 1990**, 112, 1289-1291.
- [135] U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann und H.-G. Stammer, *Organometallics* **1998**, 17, 483-484.
- [136] M. Rannenbergh und J. Weidlein, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46 b, 459-467.
- [137] E. Wolfer, Examensarbeit, Universität Kaiserslautern, **2003**.
- [138] *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, **2015**, S. 751-774.
- [139] W. L. F. Amarego und C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals, 6th edition*, Oxford: Butterworth-Heinemann, Elsevier, **2003**.
- [140] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw und K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- [141] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar und A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.
- [142] L. Orzechowski, D. F.-J. Piesik, C. Ruspica und S. Harder, *Dalton Trans.* **2008**, , 4742-4746.
- [143] D. Timchuk, *Synthese und Reaktivität des CpBIGc-Liganden*, Forschungsarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, **2013**.
- [144] T. Gray und N. Mann, *Die Elemente. Bausteine unserer Welt.*, Köln: Komet Verlag, **2009**.

7 Anhang

7.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 2 (14199o)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 14199o.

Identification code	14199o	
Empirical formula	C ₃₄ H ₅₈ Br ₂ Ni ₂	
Formula weight	744.04	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 22.4853(6) Å b = 10.3681(3) Å c = 15.3219(4) Å	α = 90°. β = 99.650(2)°. γ = 90°.
Volume	3521.45(17) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.403 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.359 mm ⁻¹	
F(000)	1552	
Crystal colour and habit	Orange prism	
Crystal size	0.58 x 0.54 x 0.29 mm ³	
Theta range for data collection	3.00 to 32.64°.	
Index ranges	-33 ≤ h ≤ 33, -14 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	18685	
Independent reflections	5978 [R(int) = 0.0402]	
Completeness to theta = 25.25°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.74246	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5978 / 0 / 181	
Goodness-of-fit on F ²	1.058	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0470, wR2 = 0.0993	
R indices (all data)	R1 = 0.0839, wR2 = 0.1183	
Largest diff. peak and hole	1.339 and -0.845 e.Å ⁻³	



Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 14199o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 16 (hasj150204a)

Crystal data and structure refinement for hasj150204a (Universität Erlangen-Nürnberg, AK Harder).

Bond precision: C-C = 0.0073 Å Wavelength=1.54184 Å
 Cell: a=16.2590(11) Å b=16.6131(9) Å c=23.0774(12) Å
 α=90° β=92.662(5)° γ=90°

Temperature: 100 K

	Calculated	Reported
Volume	6226.8(6)	6226.8(6)

	Calculated	Reported
Space group	C2/c	C2/c

	Calculated	Reported
Hall group	-C 2yc	-C 2yc

	Calculated	Reported
Moiety formula	C ₃₄ H ₅₈ Ni	C ₃₄ H ₅₈ Ni

	Calculated	Reported
Sum formula	C ₃₄ H ₅₈ Ni	C ₃₄ H ₅₈ Ni

	Calculated	Reported
Mr	525.49	525.51

	Calculated	Reported
Dx, g cm ⁻³	1.121	1.121

	Calculated	Reported
Z	8	8

	Calculated	Reported
Mu (mm ⁻¹)	1.009	1.009

	Calculated	Reported
F000	2320.0	2320.0

	Calculated	Reported
F000'	2300.57	

	Calculated	Reported
h,k,lmax	20,20,28	19,19,28

	Calculated	Reported
Nref	6285	7442

	Calculated	Reported
Tmin,Tmax	0.794,0.868	0.985,0.990

	Calculated	Reported
Tmin'		0.785

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.985 Tmax=0.990

AbsCorr = GAUSSIAN

Data completeness= 1.184

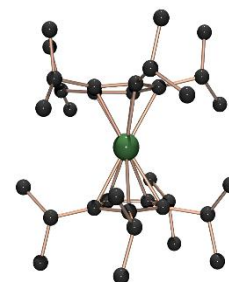
Theta(max)= 73.464

R(reflections)= 0.0740(6423)

wR2(reflections)= 0.2088(7442)

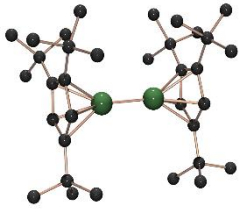
S = 1.079

Npar= 317



7.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 3 (14243o)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 14243o.

Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₃₄ H ₅₈ Ni ₂	
Formula weight	584.22	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.2546(6) Å b = 11.4055(7) Å c = 14.1472(6) Å	$\alpha = 84.595(4)^\circ$ $\beta = 84.032(4)^\circ$ $\gamma = 85.658(5)^\circ$
Volume	1634.72(16) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.187 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.170 mm ⁻¹	
F(000)	636	
Crystal size	0.5 x 0.34 x 0.17 mm ³	
Theta range for data collection	2.778 to 32.458°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	18118	
Independent reflections	10618 [R(int) = 0.0375]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1 and 0.693	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10618 / 0 / 343	
Goodness-of-fit on F ²	1.124	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.1027	
R indices (all data)	R1 = 0.0544, wR2 = 0.1181	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.902 and -0.519 e.Å ⁻³	

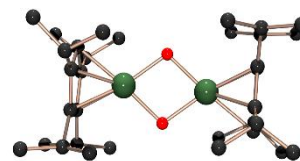
7.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 17 (p21n-neu)

Submitted by: 1

Solved by: 1

Sample ID: **Gast_KL_IS518**

Universität Freiburg, AK Krossing



Crystal Data and Experimental

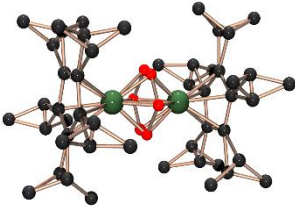
Experimental. Single brown plate-shaped crystals of (**p21n-neu**) were measured. A suitable crystal ($0.18 \times 0.15 \times 0.10$ mm³) was selected and mounted on a MITI-GEN holder in perfluoroether oil on a Bruker APEX2 microsource diffractometer. The crystal was kept at $T = 100$ K during data collection. Using ShelXle (Hübschle et al., 2011), the structure was solved with the SHELXT (Sheldrick, 2015) structure solution program, using the Direct Methods solution method. The model was refined with version of ShelXL (Sheldrick, 2008) using Least Squares minimisation. The report was generated using Olex2 (Dolomanov et al., 2009).

Crystal Data. C₃₄H₆₀Ni₂O₂, $M_r = 618.24$, monoclinic, P2₁/n (No. 14), $a = 9.561(2)$ Å, $b = 8.1585(15)$ Å, $c = 22.051(5)$ Å, $\beta = 95.229(6)^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $V = 1712.9(6)$ Å³, $T = 100$ K, $Z = 2$, $Z' = 0.5$, μ (MoK α) = 1.125, 37664 reflections measured, 3807 unique ($R_{int} = 0.0302$) which were used in all calculations. The final wR_2 was 0.0582 (all data) and R_1 was 0.0244 ($I > 2(I)$).

Compound	p21n-neu
Formula	C ₃₄ H ₆₀ Ni ₂ O ₂
$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.199
μ/mm^{-1}	1.125
Formula Weight	618.24
Colour	brown
Shape	plate
Max Size/mm	0.18
Mid Size/mm	0.15
Min Size/mm	0.10
T/K	100
Crystal System	monoclinic
Space Group	P2 ₁ /n
$a/\text{\AA}$	9.561(2)
$b/\text{\AA}$	8.1585(15)
$c/\text{\AA}$	22.051(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	95.229(6)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1712.9(6)
Z	2
Z'	0.5
$\Theta_{min}/^\circ$	1.855
$\Theta_{max}/^\circ$	27.170
Measured Refl.	37664
Independent Refl.	3807
Reflections Used	3373
R_{int}	0.0302
Parameters	196
Restraints	7
Largest Peak	0.404
Deepest Hole	-0.218
GooF	1.068
wR_2 (all data)	0.0582
wR_2	0.0560
R_1 (all data)	0.0301
R_1	0.0244

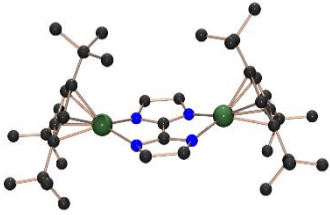
7.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 19 (hasj150220a)

Table 1. Crystal data and structure refinement for hasj150220a (Universität Erlangen-Nürnberg, AK Harder).

Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₄₀ H ₇₂ Ni ₂ O ₂	
Formula weight	702.39	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	I 2/a	
Unit cell dimensions	a = 16.3777(2) Å b = 9.93010(10) Å c = 25.7755(3) Å	
	α = 90°. β = 106.6310(10)°. γ = 90°.	
Volume	4016.57(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.162 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.371 mm ⁻¹	
F(000)	1536	
Crystal size	0.10 x 0.05 x 0.01 mm ³	
Theta range for data collection	3.579 to 73.481°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 19, -12 ≤ k ≤ 12, -31 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	29293	
Independent reflections	4028 [R(int) = 0.0396]	
Completeness to theta = 67.684°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical (Multi-scan)	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4028 / 18 / 263	
Goodness-of-fit on F ²	1.038	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0949	
R indices (all data)	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0993	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.429 and -0.191 e.Å ⁻³	

7.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 29 (1445o)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1445o.

Identification code	1445o	
Empirical formula	C ₄₀ H ₆₆ N ₄ Ni ₂	
Formula weight	720.39	
Temperature	273(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.0715(3) Å b = 14.9628(6) Å c = 15.0545(6) Å	α = 98.580(3)°. β = 91.756(3)°. γ = 92.843(3)°.
Volume	2016.57(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.186 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.374 mm ⁻¹	
F(000)	780	
Crystal colour and habit	Red prism	
Crystal size	0.28 x 0.27 x 0.13 mm ³	
Theta range for data collection	4.53 to 62.69°	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 17, -16 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	13069	
Independent reflections	6296 [R(int) = 0.0474]	
Completeness to theta = 62.69°	97.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.49671	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6296 / 0 / 433	
Goodness-of-fit on F ²	1.375	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0712, wR ₂ = 0.2240	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0947, wR ₂ = 0.2887	
Largest diff. peak and hole	1.169 and -1.107 e.Å ⁻³	

Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

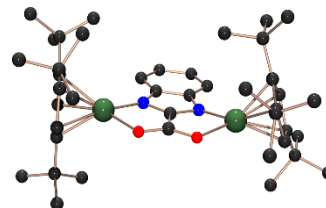
Notes on the refinement of 1445o.

The crystal was measured at 0 °C. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 32 (14133o)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 14133o.

Identification code	14133o	
Empirical formula	C ₄₂ H ₆₂ N ₂ Ni ₂ O ₂	
Formula weight	744.36	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.5727(4) Å b = 13.1743(6) Å c = 14.1382(4) Å	α = 79.681(3)°. β = 63.695(3)°. γ = 73.428(3)°.
Volume	2008.31(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.231 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.423 mm ⁻¹	
F(000)	800	
Crystal colour and habit	Brown plate	
Crystal size	0.31 x 0.26 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	3.49 to 62.78°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	13687	
Independent reflections	6385 [R(int) = 0.0202]	
Completeness to theta = 62.78°	98.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.87525	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6385 / 0 / 451	
Goodness-of-fit on F ²	1.052	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0397, wR2 = 0.1078	
R indices (all data)	R1 = 0.0412, wR2 = 0.1092	
Largest diff. peak and hole	1.025 and -0.391 e.Å ⁻³	



Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

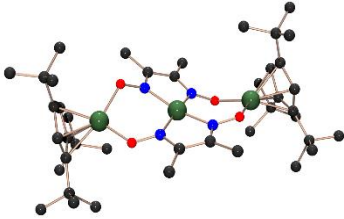
n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 14133o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.8 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 34 (14200o)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 14200o.

Identification code	14200o	
Empirical formula	C ₄₂ H ₇₀ N ₄ Ni ₃ O ₄	
Formula weight	871.15	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.9008(3) Å b = 13.8935(5) Å c = 15.8685(7) Å	α = 82.101(3)°. β = 84.747(3)°. γ = 86.297(3)°.
Volume	2150.03(14) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.346 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.344 mm ⁻¹	
F(000)	932	
Crystal colour and habit	Brown plate	
Crystal size	0.46 x 0.30 x 0.14 mm ³	
Theta range for data collection	2.82 to 32.51°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	23827	
Independent reflections	13928 [R(int) = 0.0197]	
Completeness to theta = 25.25°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.65971	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13928 / 0 / 500	
Goodness-of-fit on F ²	1.059	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0738	
R indices (all data)	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0823	
Largest diff. peak and hole	0.466 and -0.417 e.Å ⁻³	

Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 14200o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Danksagung

- Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Sitzmann für die interessante Themenstellung, für die freundliche Betreuung und Beratung während des Entstehens der Arbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft sowie für das in mich gesetzte Vertrauen.
- Dr. H. Kelm (TU Kaiserslautern, AK Krüger) danke ich für seine freundliche Beratung bei der Aufnahme und Bearbeitung NMR-Spektren der paramagnetischen Komplexe, sowie zahlreiche Spektren-Aufnahme sehr luftempfindlicher Komplexen und seine Unterstützung während meiner Arbeit.
- Dr. B. Ölkens (TU Kaiserslautern AK Thiel) für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.
- Prof. Dr. S. Harder (Universität Erlangen-Nürnberg) und Dr. Ktazert (Universität Freiburg, AK Krossing) für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.
- Frau C. Mehlich, M. Rabung und Prof. Dr. C. van Wüllen (Technische Universität Kaiserslautern) für die orientierenden Berechnungen am Dinickelocen.
- Herrn F. Menges, L. Burkhardt, J. Lang, A. Steiner (TU Kaiserslautern, AK Niedner-Schatteburg) für die Aufnahme der ESI-Massenspektren.
- Herrn S. Demeshko und Prof. Dr. F. Meyer von der Universität Göttingen für die Durchführung der magnetischen Untersuchungen.
- Frau Dr.-Ing. S. Wolff für die REM-Bilder.
- Frau B. Dusch und Frau J. Elmer für die Elementaranalysen.
- Frau C. Egert für die Reparatur und die Anfertigung einer großen Anzahl an von Glasgeräten.
- Frau N. Paluch (TU Kaiserslautern, AK Ernst) für den zur Verfügung gestellte Katalysator für die Forschung im Rahmen Nano-Kat Projektes, die TGA- und GC-Messung, sowie ihre stete Hilfsbereitschaft.
- Herrn W. Gidt für seine freundliche Ratschläge und Kritik, alltägliche Unterstützung im Labor, Hilfe bei der Durchführung der anspruchsvollen und teilweise gefährlichen Experimenten, Vertretung im Praktikum, sein Humor und seine Freundschaft.

- Herrn O. Groß für die Trocknung von Deuterobenzol, seine freundlichen Ratschläge und seine Empfehlung den [Bis(trimethylsilyl)amido](η^5 -tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl)-nickel(II)-Komplex herzustellen.
- Meinen Forschungspraktikanten D. Timchuk und E. Seibel.
- Herrn D. Weismann und Herrn H. Bauer für die zuverlässige Lösungsmitteltrocknung und freundliche Ratschläge.
- D. Scheibe für die zuverlässige Lösungsmitteltrocknung.
- Herrn I. Smytschkow für die Trocknung von Tetradecan, Hexamethyldisiloxan, Cyclohexan und Deuterobenzol.
- Herrn S. Lauk für die Unterstützung bei der Durchführung der letzten Experimente.
- J. Neu für die Unterstützung bei der Durchführung der CO-Experimente.
- Herrn C. Kerner, D. Schaffner für die GC/MS- und Festkörper-NMR-Messungen.
- Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Thiel und Krüger für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit.
- Frau Dr. E. Petkova (TU Kaiserslautern, AK Kubik) für die Aufnahme der HPLC und freundliche Beratung.
- Herrn Dr. M. Hermes für das sorgfältige Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit und an die gesamte Familie Hermes für die Unterstützung, Freundschaft und schöne familiären Stunden.
- Meiner Mutter für ihre Liebe, ihre liebevolle und zuverlässige Betreuung meiner Kinder und großartige Unterstützung im Haushalt, und somit Ermöglichung meiner Promotion. Ohne dich wäre ich heute nicht da, wo ich sein wollte. Danke, Mama.
- Meinen Kindern für ihre Liebe, Geduld und Verständnis, dass abends für mich nicht immer Feierabend eintrat und am Wochenende manchmal auch nicht frei wurde. So wie für die Sorgen, ob die Kristalle gewachsen sind oder nicht.☺
- Meinem Ehemann für seine Liebe, seine Treue und seine Fürsorge.

Mein Schatz, ich muss dir sagen, wie wertvoll du für mich bist, wie ich die Zeit mit dir genieße und wie sehr du mein Leben bereicherst. Dass du immer für mich und immer an meiner Seite bist. ... ich glaube, ich bin der glücklichste Mensch auf Erden. Ich liebe dich so sehr!

Lebenslauf

Ina Schädlich

Schulische Ausbildung

1982 – 1992	Mittelschule in Karaganda, UdSSR
1992 – 1995	Studium Chemie an der Universität zu Karaganda, Kasachstan, anerkannt in Deutschland als Hochschulreife
1995 – 1996	Deutschsprachkurse

Akademische Laufbahn

WS 1996/97	Studium der Pharmazie an der Universität Freiburg
1997–2009	Studium Chemie (Diplom) an der TU Kaiserslautern
SS 2000	Urlaubsemester (Elternzeit)
20.12.2000	Abschluss Diplomvorprüfungen
SS 2001	Urlaubsemester (Elternzeit)
SS 2004 – WS 2006/07	Urlaubsemester (Elternzeit)
WS 2008/09 – SS 2009	Diplomarbeit im Fachbereich Anorganische Chemie Arbeitskreis Apl. Prof. Dr. H. Sitzmann an der Technischen Universität Kaiserslautern, Thema: "Langkettige Diester bis C ₃₄ aus Methyloleat durch Isomerisierung und Olefinmetathese"
	Abschluss: Diplom (29.09.2009)
seit WS 2009/10	Promotion im Arbeitskreis Prof. Dr. H. Sitzmann an der Technischen Universität Kaiserslautern

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich diese Dissertation selbstständig ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe. Alle den benutzten Quellen wörtlich oder sinngemäß entnommenen Stellen sind als solche einzeln kenntlich gemacht.

Diese Arbeit ist bislang keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt worden und auch nicht veröffentlicht worden.

Ich bin mir bewusst, dass eine falsche Erklärung rechtliche Folgen haben wird.

Ort, Datum, Unterschrift